

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**EFEITO DE ADITIVOS ENDURECEDORES EM FRITAS
CERÂMICAS DE MONOQUEIMA RÁPIDA: RELAÇÃO ENTRE
VISCOSIDADE, MICROESTRUTURA E
RESISTÊNCIA A ABRASÃO.**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL
DE SANTA CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA**

CRISTINA DONEDA

FLORIANÓPOLIS, JUNHO DE 1993.

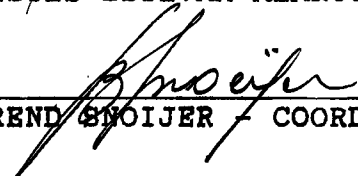
**EFEITO DE ADITIVOS ENDURECEDORES EM FRITAS
CERÂMICAS DE MONOQUEIMA RÁPIDA: RELAÇÃO ENTRE
VISCOSIDADE, MICROESTRUTURA E
RESISTÊNCIA A ABRASÃO.**

CRISTINA DONEDA

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA
ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA, ÁREA DE
CONCENTRAÇÃO FABRICAÇÃO, APROVADA EM SUA FORMA
FINAL PELO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA.**



PROF. DR. ORESTES ESTEVAM ALARCON - ORIENTADOR

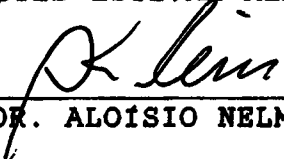


PROF. DR. BEREND SNOIJER - COORDENADOR CURSO

BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. ORESTES ESTEVAM ALARCON - PRESIDENTE



PROF. DR. ALOÍSIO NELMO KLEIN



PROF. DR. PEDRO AMEDEO NANNETTI BERNARDINI

AGRADECIMENTOS.

A Cerâmica PortoBello S.A., a qual viabilizou este trabalho, fornecendo condições para sua execução, através dos seus funcionários e de suas instalações.

Ao Professor Aloísio Nelmo Klein, pela oportunidade de ingressar no LabMat e pelo apoio durante a dissertação.

Ao Professor Orestes Estevam Alarcon, pela orientação.

Aos colegas e funcionários do LabMat, pela amizade e auxílio durante a realização dos trabalhos.

Ao Mestre Waldyr Ristow, pelo acompanhamento no microscópio e pelo carinho com que conduz as relações diárias.

Ao Professor Longuinho, do GRANTE, pelo auxílio e pela transferência de conhecimentos da sua área para a área de desgaste de materiais cerâmicos.

Ao Professor Paulo Sérgio, do laboratório de Metalurgia da Escola Politécnica da USP, pelas análises de microscopia eletrônica.

Ao meu marido, Antonio,
e aos meus pais, Augusta e Mário.

ÍNDICE:

1 - Introdução	1
2 - Revisão bibliográfica.....	4
2.1 - O estado vítreo.....	4
2.2 - Terminologia.....	9
2.3 - Tipos de fritas.....	10
2.4 - Tipos de matérias primas cruas.....	12
2.5 - Propriedades dos vidrados.....	14
2.5.1 - Dilatação térmica.....	14
2.5.2 - Viscosidade.....	16
2.5.2.1 - Conceitos e equações.....	16
2.5.2.2 - Fatores de influência.....	20
2.5.3 - Tensão superficial.....	21
2.5.4 - Resistência mecânica.....	21
2.5.5 - Dureza.....	22
2.5.6 - Resistência ao desgaste.....	22
2.5.7 - Resistência química.....	24
2.5.8 - Aspectos estéticos.....	24
3 - Procedimentos experimentais.....	25
3.1 - Matérias primas.....	25
3.1.1 - Matérias primas fritadas.....	25
3.1.2 - Matérias primas cruas.....	26
3.2 - Formulações.....	27
3.3 - Sequência de operações.....	29
3.3.1 - Peças esmaltadas.....	29
3.3.2 - Corpos de prova.....	29
3.4 - Ensaaios em peças esmaltadas.....	30
3.4.1 - Ensaio de desgaste.....	30
3.4.2 - Ensaio de rugosidade.....	31
3.4.3 - Ensaio de microdureza.....	33
3.4.4 - Ensaio de ataque químico.....	33
3.4.5 - Determinação da porosidade.....	33
3.4.6 - Classificação da superfície.....	34

3.4.7 - Análise no microscópio eletrônico.....	34
3.5 - Ensaio com corpo de prova compactado.....	34
3.5.1 - Leitura do ângulo de contato.....	34
3.5.2 - Ensaio de dilatometria.....	35
3.5.3 - Cálculo da viscosidade.....	35
4 - Resultados e discussões.....	36
4.1 - Resistência a abrasão segundo método PEI.....	37
4.2 - Ensaio químico e análise de superfície.....	39
4.3 - Análise da microdureza.....	43
4.4 - Análise da porosidade.....	46
4.5 - Análise da rugosidade.....	52
4.6 - Análise da viscosidade.....	56
4.7 - Análise em microscopia eletrônica.....	61
4.8 - Discussões.....	69
5 - Conclusões e sugestões.....	72
6 - Apêndice A.....	74
7 - Apêndice B.....	80
8 - Bibliografia.....	85

ÍNDICE DE FIGURAS:

Figura 1 - Curvas de volume-temperatura e calor específico-temperatura para um vidro.....	4
Figura 2 - Esquema representativo de um retículo de quartzo e um vidro de sílica.....	5
Figura 3 - Esquema da estrutura fragmentada da sílica com cátions Na^+	8
Figura 4 - Esquema da estrutura da sílica com cátions Na^+ , Ca^{2+} e Al^{3+}	8
Figura 5 - Esquema de um raio luminoso ao incidir sobre uma superfície transparente e sobre superfície com partículas e poros.....	11
Figura 6 - Curva dilatométrica com pontos característicos.....	14
Figura 7 - Curva viscosidade vs. temperatura.....	15
Figura 8 - Esquema de um escoamento viscoso.....	16
Figura 9 - Curvas de viscosidade de diversos vidros.....	18
Figura 10 - Esquema representativo do rugosímetro.....	31
Figura 11 - Perfil de rugosidade.....	32
Figura 12 - Sequência de sinterização do botão de fusibilidade.....	35
Figura 13 - Desempenho da resistência a abrasão.....	37
Figura 14 - Desempenho da resistência a abrasão.....	37
Figura 15 - Desempenho da resistência a abrasão.....	38
Figura 16 - Micrografia, em MEV, da superfície abrasionada da Frita Zr.....	39
Figura 17 - Desempenho da superfície.....	41
Figura 18 - Desempenho da superfície.....	42
Figura 19 - Desempenho da superfície.....	42
Figura 20 - Microdureza das composições com frita Zr.....	44
Figura 21 - Microdureza das composições com frita Mate.....	45
Figura 22 - Microdureza das composições com frita Transparente.....	45
Figura 23 - Distribuição de tamanho de poros da Frita Zr.....	47
Figura 24 - Distribuição de tamanho de poros da Frita Zr + 10% Alumina.....	48

Figura 25 - Distribuição de tamanho de poros da Frita Zr + 10% Silicato Zr.....	48
Figura 26 - Distribuição de tamanho de poros da Frita Mate Zn.....	49
Figura 27 - Distribuição de tamanho de poros da Frita Mate Zn + 10% Alumina.....	49
Figura 28 - Distribuição de tamanho de poros da Frita Mate Zn + 10% Silicato Zr.....	50
Figura 29 - Distribuição de tamanhos de poros da Frita Transparente.....	50
Figura 30 - Distribuição de tamanhos de poros da Frita Transparente + 10% Alumina.....	51
Figura 31 - Distribuição de tamanhos de poros da Frita Transparente + 10% Silicato Zr.....	51
Figura 32 - Perfil de rugosidade da Frita Zr abrasionada.....	52
Figura 33 - Curvas de Abbot da Frita Zr abrasionada.....	53
Figura 34 - Gráfico de $(\Delta A)_H$ vs. H.....	54
Figura 35 - Curva dilatométrica da Frita Zr.....	56
Figura 36 - Curva do ângulo de contato vs. temperatura.....	57
Figura 37 - Curvas de viscosidade vs. temperatura para as composições com a Frita Zr.....	59
Figura 38 - Curvas de viscosidade vs. temperatura para as composições com a Frita Transparente.....	60
Figura 39 - Micrografias, em MEV, da Frita Zr.....	62
Figura 40 - Espectrograma da matriz da Frita Zr.....	63
Figura 41 - Espectrograma da região rica em agulhas da Frita Zr.....	63
Figura 42 - Espectrograma das partículas claras da Frita Zr.....	64
Figura 43 - Micrografias, em MEV, da Frita Zr + 10% Alumina.....	64
Figura 44 - Espectrograma da matriz da Frita Zr + 10% Alumina.....	65
Figura 45 - Espectrograma das partículas escuras da Frita Zr + 10% Alumina.....	65
Figura 46 - Espectrograma da região rica em agulhas da Frita Zr + 10% Alumina.....	66
Figura 47 - Micrografia da Frita Zr + 10% Silicato Zr, em MEV.....	66
Figura 48 - Micrografias da Frita Transparente + 10% Alumina, em MEV.....	67

Figura 49 - Micrografia da Frita Transparente + 10% Silicato Zr, em MEV.....	68
Figura A.1 - Curva de Abbot para a Frita Zr + 10% Alumina.....	74
Figura A.2 - Curva de Abbot para a Frita Zr + 10% Silicato Zr.....	74
Figura A.3 - Curva de Abbot para a Frita Mate Zn.....	75
Figura A.4 - Curva de Abbot para a Frita Mate + 10% Alumina.....	75
Figura A.5 - Curva de Abbot para a Frita Mate + 10% Silicato Zr.....	76
Figura A.6 - Curva de Abbot para a Frita Transparente.....	76
Figura A.7 - Curva de Abbot para a Frita Transparente + 10% Alumina.....	77
Figura A.8 - Curva de Abbot para a Frita Transparente + 10% Silicato Zr.....	77
Figura A.9 - $(\Delta A)_H$ vs. H para Frita Zr + 10% Alumina e Frita Zr + 10% Silicato Zr.....	78
Figura A.10 - $(\Delta A)_H$ vs. H para Frita Mate, Frita Mate + 10% Alumina e Frita Mate + 10% Silicato Zr.....	78
Figura A.11 - $(\Delta A)_H$ vs. H para Frita Transparente, Frita Transparente + 10% Alumina e Frita Transparente + 10% Silicato Zr.....	79
Figura B.1 - Curva dilatométrica da Frita Zr + 10% Alumina.....	80
Figura B.2 - Curva dilatométrica da Frita Zr+10% Silicato Zr.....	80
Figura B.3 - Curva dilatométrica da Frita Transparente.....	81
Figura B.4 - Curva dilatométrica da Frita Transparente + 10% Alumina.....	81
Figura B.5 - Curva dilatométrica da Frita Transparente + 10% Silicato Zr.....	82
Figura B.6 - Curva do ângulo de contato da Frita Zr + 10% Alumina.....	82
Figura B.7 - Curva do ângulo de contato da Frita Zr + 10% Silicato Zr.....	83
Figura B.8 - Curva do ângulo de contato da Frita Transparente.....	83
Figura B.9 - Curva do ângulo de contato da Frita Transparente + 10% Alumina.....	84
Figura B.10 - Curva do ângulo de contato da Frita Transparente + 10% Silicato Zr.....	84

ÍNDICE DE TABELAS:

Tabela 1 - Dados de raio atômico, índice de coordenação e intensidade de campo dos cátions.....	6
Tabela 2 - Composição, em óxidos, das fritas.....	25
Tabela 3 - Tipo e fornecedor das matéria-primas cruas.....	26
Tabela 4 - Granulometria das matéria-primas cruas.....	26
Tabela 5 - Composição das formulações com a Frita Branca Zr...	27
Tabela 6 - Composição das formulações com a Frita Transparente.....	28
Tabela 7 - Composição das formulações com a Frita Mate Zn....	28
Tabela 8 - Dados do ensaio da abrasão.....	36
Tabela 9 - Resultado do ensaio de ataque químico e análise das superfícies.....	40
Tabela 10 - Dados de microdureza Vickers.....	43
Tabela 11 - Dados da área abrasionada, a partir das curvas de Abbot.....	54
Tabela 12 - Dados do coeficiente de resistência ao desgaste...	55
Tabela 13 - Dados de "Tg", "Tw" e "Tm".....	57

RESUMO:

O desenvolvimento de esmaltes cerâmicos para ciclos de monoqueima rápida com elevada resistência a abrasão e baixa porosidade tem sido um desafio constante às indústrias cerâmicas de revestimento. Neste trabalho estuda-se o comportamento de três fritas cerâmicas de diferentes características (Opaca, Transparente e Mate) e a influência de aditivos endurecedores nestas fritas (Alumina, Silicato Zr, Quartzo e Wollastonita). Com o objetivo de compreender e quantificar as relações entre viscosidade a alta temperatura, porosidade, rugosidade, microestrutura e resistência a abrasão foram desenvolvidos dois métodos de caracterização de esmaltes: a determinação da viscosidade através do método de Vogel-Fulcher-Tammam e a quantificação do material abrasionado através do rugosímetro.

Os resultados mostraram que as fritas Opaca e Transparente tiveram sua resistência a abrasão aumentada quando aditivadas com Alumina e Silicato de Zircônio. Isto ocorreu devido a presença de partículas cristalinas na matriz. As partículas dos aditivos apresentaram solubilidade limitada na matriz vítrea formando uma interface coesiva com esta. A porosidade residual diminuiu quando a viscosidade se situou dentro de faixas recomendáveis, favorecendo a desgaseificação, conforme pode ser observado quando da adição de Silicato de Zircônio a frita Opaca. Por outro lado, a dissolução de Alumina nesta mesma frita, aumentou a viscosidade e consequentemente aumentou o volume de poros.

ABSTRACT:

The development of better performance (more wear strength and less porosity) ceramic glazes for fast monofired cycle has been a constant challenge for the ceramics industries. This work studies the behavior of three different glasses (Opaque, Transparent and Mate) and the influence of the hardening particles (Alumina, Zircon, Quartz and Wollastonite) on the glasses. The influence of compositions on properties, as porosity, viscosity, wear strength, roughness and microstructure has been investigated. Two methods were developed for the characterization of glazes: the determination of viscosity by the Vogel-Fulcher-Tammam method and the quantification of wear material by the roughnessmeter.

The results show that the Opaque and Transparent glasses increase their wear strength when Alumina and Zircon particles are added. These particles are little soluble and form cohesive interface with the glassy matrix. Also, the presence of microparticles in the matrix increases wear strength. The residual porosity decreased when the viscosity was kept at recommendable levels, thus helping the degaseification, as happens when Zircon is added to the Opaque glass. However, the Alumina dissolution in the Opaque glass, increases the viscosity and porosity volume.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO:

A indústria de pavimentos e revestimentos cerâmicos de monoqueima rápida tem mostrado grande evolução desde seu surgimento. Esta evolução é identificada principalmente nos ciclos de queima que reduziram de algumas horas para até trinta minutos. Isto tem implicado em uma economia de energia, mas evidencia a necessidade de maior domínio tecnológico dos produtos de revestimentos e pavimentos cerâmicos. A importância deste domínio está relacionada com a dificuldade dos produtos cerâmicos completarem seu ciclo de queima neste curto intervalo de tempo. A queima é uma etapa fundamental no processo cerâmico, pois conduz a desgaseificação e densificação do produto, e as reações envolvidas nesta etapa são bastante complexas por causa da diversidade de óxidos existentes.

A complexidade do processo foi um dos motivos que levou a indústria cerâmica tradicional a um avanço essencialmente tecnológico, que atingiu seu ápice, mas que agora necessita amparo científico para continuar seu desenvolvimento. A fundamentação científica para o desenvolvimento industrial de esmaltes cerâmicos é recente e de difícil acesso por alguns motivos:

- (i) a diversidade de tipos de revestimentos cerâmicos e sua evolução (produto);
- (ii) a grande diversidade de matérias primas naturais utilizadas nas cerâmicas (processo);
- (iii) a dificuldade de estudo de reações no estado sólido a altas temperaturas (processo);
- (iiii) a falta de dados termodinâmicos de sistemas multicomponentes (processo).

Além dos fatores envolvidos, acima citados, o esmalte é responsável pelo fator estético, que é o principal apelo do produto. Os aspectos estéticos, embora subjetivos, são os responsáveis pela existência do produto, pois são o que conduzem a uma aceitação comercial, sem a qual o processo se torna inviável.

Os esmaltes são formulados, basicamente, a partir de fritas e, em menor percentual, de material cru, o qual é portador de um ou mais óxido. Esta mistura, à medida que a temperatura aumenta, forma um líquido fundido com viscosidade controlada pelas características dos óxidos presentes. Se a taxa de resfriamento do ciclo térmico for alta, não ocorre a formação de cristais e o produto originado é um corpo vítreo. Porém, se as condições termodinâmicas forem favoráveis para ocorrer separação de fases, pode ocorrer a formação de cristais dentro da matriz vítrea.

Dentre as propriedades pretendidas do esmalte, pode-se citar uma alta temperatura de amolecimento para favorecer a desgaseificação completa do substrato, de modo a não aprisionar gases, e, também, a formação de uma interface com o substrato durante as etapas de sinterização. Concomitantemente, a viscosidade do esmalte deve estar dentro de uma faixa ótima de trabalho que possibilite esta desgaseificação e não introduza poros secundários.

Em trabalho anterior realizado no LABMAT [1] foram estudadas e caracterizadas a resistência a abrasão de várias fritas industriais, separadas em três grupos (opaca, mate e transparente) e o efeito dos aditivos usualmente utilizados em composição de esmaltes cerâmicos. Os resultados mostraram que os aditivos de melhor desempenho foram a Alumina, o Silicato Zr e o Quartzo. Após este trabalho experimental, evidenciou-se a necessidade de continuidade e aprofundamento do estudo do efeito desses aditivos na viscosidade e porosidade dos esmaltes. Também tornou-se preponderante o desenvolvimento de um método de quantificação capaz de verificar o aumento de resistência a abrasão proporcionado por esses aditivos.

No presente trabalho estuda-se o comportamento de três fritas de diferentes características: Branca de Zircônio, Transparente Alcalina e Mate de Zinco, e quatro aditivos endurecedores: Alumina, Silicato de Zircônio, Quartzo e Wollastonita.

O objetivo é caracterizar e quantificar o efeito destes aditivos nestas três fritas. Ou seja, verificar qual dos endurecedores provoca aumento de resistência a abrasão, em que níveis se dá este aumento e em qual tipo de frita esta resposta é mais evidenciada.

Para isto, foram caracterizadas cada uma das fritas separadamente e, posteriormente, com a adição de 10% de cada um dos endurecedores. As formulações foram caracterizadas através dos seguintes ensaios: resistência a abrasão, análise da superfície, porosidade, leitura da rugosidade, cálculo da viscosidade e microestrutura.

Para o cálculo da viscosidade dos esmaltes e a avaliação do material perdido durante o processo de desgaste, foram desenvolvidos dois métodos de caracterização:

- (i) determinação da viscosidade a altas temperaturas pela adaptação do método de Vogel-Fulcher-Tammam, e;
- (ii) determinação da resistência a abrasão utilizando um rugosímetro.

A parte experimental inicial deste trabalho foi realizada nas instalações da indústria e a parte final de análises foi realizada no LABMAT/UFSC, sendo que, o presente trabalho foi viabilizado por um convênio entre o LABMAT e a Cerâmica PortoBello S.A.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:

2.1 - O ESTADO VÍTREO:

São denominados vidros, corpos sólidos que apresentam rigidez mecânica a temperatura ambiente, mas que possuem características estruturais específicas, pois não apresentam a estrutura cristalina típica do estado sólido [2]. O estado vítreo apresenta um grau de ordenação estrutural apenas ao redor dos íons que compõem seu retículo, o que o diferencia da ordenação de longo alcance dos sólidos cristalinos.

Analisando várias definições, pode-se considerar o vidro como um sólido amorfo, duro e frágil. Ele é o resultado de um material fundido, que, nesta etapa guarda as condições do estado líquido, mas que, pela alta viscosidade experimentada no processo térmico, não atingiu a cristalização.

Sob o ponto de vista termodinâmico, um vidro pode ser diferenciado de um material cristalino através do comportamento das curvas de uma grandeza de primeira e segunda ordem, conforme apresentado na figura 1(a) e (b), respectivamente.

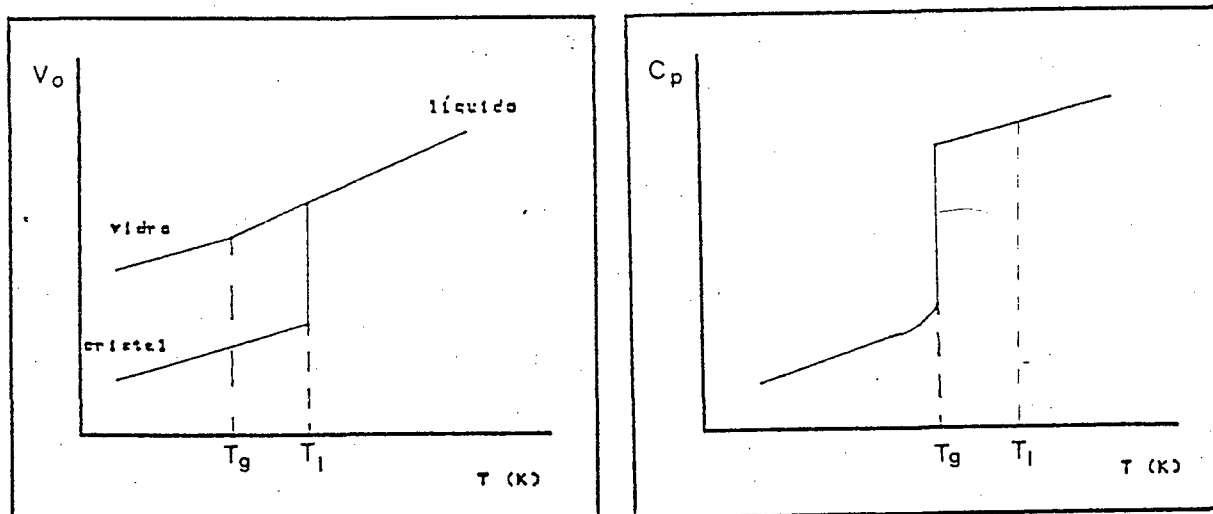
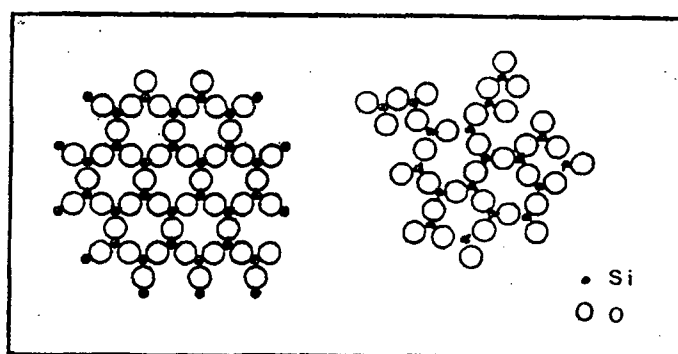


FIGURA 1 - Curvas de Volume-Temperatura (a) e Calor específico-Temperatura (b), para um vidro e um cristal [2].

A análise do comportamento das propriedades não evidencia os fenômenos que ocorrem estruturalmente, mas oferece subsídios para determinar as características do material. O comportamento do vidro, durante o processo de resfriamento, demonstra que ele não é dotado de uma temperatura específica onde a fase líquida coexiste com a fase cristalina, conhecida como "T liquidus". Nesta temperatura, um sólido cristalino apresenta uma diminuição acentuada do volume específico, conforme apresentado na figura 1(a), enquanto que, o vidro mantém a mesma taxa de diminuição do volume específico. A variação de uma grandeza de segunda ordem, como o calor específico, mostrado na figura 1(b), evidencia as modificações ocorridas no vidro.

A figura 2 mostra a diferença entre um sólido cristalino e um vidro, comparando um esquema da rede cristalina de SiO_2 (a) com a de um retículo aleatório de sílica vítrea (b).

Observa-se que os cátions de Si^{4+} encontram-se ligados aos íons de O^{2-} , através de seus vértices, formando grupos tetraédricos $-\text{SiO}_4$. A diferença entre o caso (a) e o (b) não está nas unidades poliédricas (tetraedros Silício-Oxigênio), mas na sua orientação relativa, segundo a teoria de Zachariasen [2,3].



(a)

(b)

FIGURA 2 - Comparação entre a representação esquemática de um retículo de quartzo (a) e um vidro de sílica (b) [2].

O vidro de sílica é o mais comum e, portanto, o mais estudado. A figura 2(b) mostra que, no vidro de sílica todos os

íons O^{2-} estão ligados com cátions Si^{4+} , e por isso esses Oxigênios são chamados de "pontes", mas a ligação Si-O-Si é rompida quando da introdução de algum outro óxido. Este rompimento ocorre para o cátion se posicionar na estrutura, e resulta em dois Oxigênios não ponte (um do óxido adicionado e outro que estava ligado ao Silício).

TABELA 1 - Dados de raio atômico, índice de coordenação e intensidade de campo dos cátions.

Cátions	Raio Iônico	Índice de Coordenação	Intensidade de Campo
B	0,25	3	1,65
B	0,25	4	1,45
Si	0,39	4	1,56
Al	0,57	4	0,97
Al	0,57	6	0,84
Ti	0,64	6	1,25
Zr	0,87	6	0,84
Zr	0,87	8	0,78
Sn	0,71	6	1,13
Sn	1,10	6	0,41
Pb	0,84	6	1,03
Pb	1,32	6	0,34
Zn	0,83	4	0,59
Zn	0,83	6	0,52
Mg	0,78	6	0,45
Ca	1,06	8	0,33
Ba	1,43	8	0,24
Li	0,78	6	0,23
Na	0,98	6	0,19
K	1,33	8	0,13

A influência de cada cátion na estrutura da sílica é uma função do seu raio iônico $-R-$ e de sua carga $-Z-$, ou seja, da sua intensidade de campo $-Z/R^2$. A intensidade de campo pode ser vista como o poder polarizante do cátion sobre o ânion Oxigênio. A tabela 1 mostra os valores, obtidos por Dietzel [2], de raio iônico, carga iônica e intensidade de campo para alguns cátions mais utilizados em vidros.

Através dos valores da tabela 1, os cátions foram classificados em função da sua atuação nos vidros. A classificação dos óxidos é feita em três classes:

(i) Formadores de retículo: são os responsáveis pela formação do retículo. Neste tipo de retículo todos os cátions e os Oxigênios encontram-se ligados entre si, originando uma estrutura estável e de alta viscosidade. Os cátions formadores são os de alto valor de intensidade de campo, como o Si e o B. Observa-se que ambos são cátions de pequeno raio iônico e alta densidade de carga iônica, o que faz com que suas ligações sejam de alto valor de enlace. O baixo valor de índice de coordenação destes cátions contribui para estas poucas ligações sejam de alta energia.

(ii) Modificadores de retículo: os cátions de baixo valor de intensidade de campo são conhecidos como modificadores e entre eles encontram-se os alcalinos, alcalinos terrosos, e metais de transição. Estes cátions rompem a estrutura vítrea, diminuindo a viscosidade.

(iii) Intermediários ou anfóteros: entre os cátions formadores e os modificadores, encontram-se os cátions intermediários, como o Al, Zr, Pb e Zn. Estes cátions podem agir como formadores de retículo, como o exemplo do Al_2O_3 no retículo de SiO_2 , que forma $-AlO_4-$ graças a uma ligação química mais estável com o Oxigênio, aumentando a viscosidade do meio [4], e podem agir como modificadores quando o meio for favorável, que no exemplo do Al_2O_3 , pode formar $-AlO_6-$ quando o meio for rico em álcalis e Oxigênios não ponte [2].

A introdução de íons no retículo de sílica, na forma de óxidos modificadores, os quais possuem raio iônico maior que o do retículo, determina a ruptura do retículo. A figura 3 mostra uma

estrutura de sílica com adição do óxido alcalino Na_2O , onde é possível verificar que os cátions modificadores Na^+ tendem a se alojar nos espaços vazios dentro do retículo, rodeando-se de tantos Oxigênios quanto determina sua carga. Estes óxidos modificadores podem ser adicionados na estrutura até um grau máximo de fragmentação do retículo vítreo, onde começa a se verificar uma desvitrificação (cristalização).

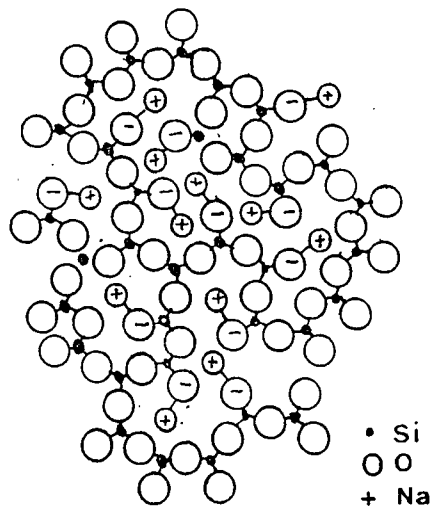


FIGURA 3 - Representação esquemática da estrutura fragmentada de Si-O-Na, com Oxigênios não ponte [2].

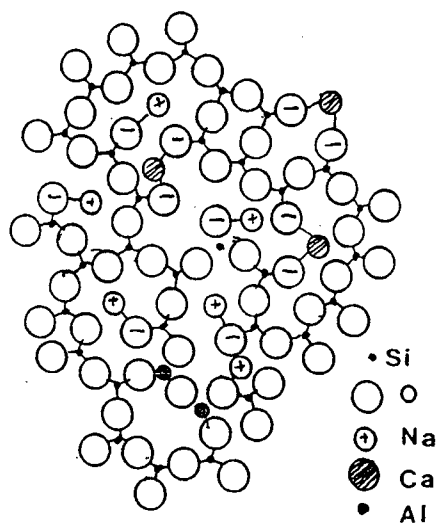


FIGURA 4 - Esquema representativo do retículo de sílica com a introdução de cátions de Na^+ , Ca^{2+} e Al^{3+} [2].

O aumento de fragmentação é observado através da diminuição da temperatura de amolecimento do vidro e da perda de sua rigidez mecânica. Os óxidos alcalinos terrosos, com seus íons bivalentes, determinam uma menor fragmentação na estrutura vítrea, pois seus cátions funcionam como íons pontes entre dois Oxigênios não ponte. Este fato pode ser observado na figura 4, onde verifica-se um reticulado menos fragmentado que o da figura 3.

Conforme descrito, o vidro comporta reações polares e apolares de maneira irregular. Isto explica o fato do vidro não ter uma temperatura de fusão, mas uma larga faixa de transição, já que as ligações não se rompem concomitantemente [4].

2.2 - TERMINOLOGIA:

Apesar da cerâmica ser uma tecnologia muito antiga, certos conceitos não apresentam consenso geral. Neste trabalho, adotou-se as definições de Kreidl e Uhlmann [5]:

- Fritas: são vidros obtidos pelo resfriamento brusco, em água, de uma mistura de matérias primas fundidas a altas temperaturas. A necessidade deste processo é devido a fatores como a solubilidade de algumas matéria-primas usadas, as quais se tornarão insolúveis, a falta de homogeneidade das matéria-primas e a toxicidade de alguns elementos, tais como Chumbo, que não podem ser usados de forma direta.

- Vidrados: são coberturas, a base de fritas, usados em revestimentos cerâmicos. Mantém a estrutura vítrea e a transparência.

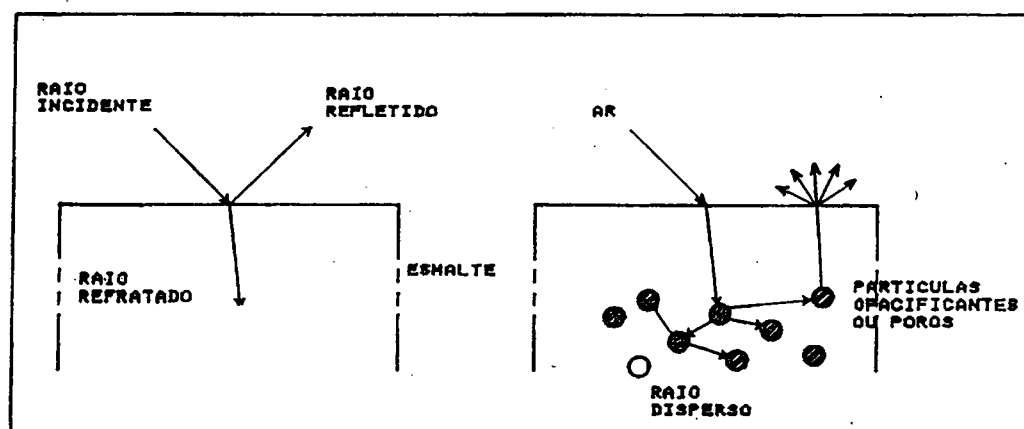
- Esmaltes: são coberturas opacas, a base de fritas, com ou sem matéria prima crua, usados em revestimentos cerâmicos.

2.3 - TIPOS DE FRITAS:

Dependendo dos efeitos finais estético e funcional desejados no revestimento cerâmico, pode-se utilizar diferentes tipos de fritas. Esta escolha é de importância vital já que a frita é o principal componente do vidrado ou esmalte. Os principais tipos de fritas são:

- Frita Opaca Branca: é o tipo mais utilizado em revestimentos cerâmicos [5]. A opacidade do vidro pode ser obtida através da introdução de partículas cristalinas com índices de refração o mais diverso possível da matriz vítrea, que normalmente é de 1,5 a 1,6. A figura 5 mostra o comportamento de um raio luminoso ao incidir sobre uma superfície com e sem partículas de segunda fase, na figura 5(b) é possível visualizar este raio incidente sendo disperso. Dentre os materiais opacificantes, o mais utilizado atualmente é o Silicato de Zircônio $-\text{SiO}_2.\text{ZrO}_2-$ com índice de refração 1,85. Parte do silicato se solubiliza durante a fusão da frita e recristaliza durante o resfriamento na forma de óxido de Zircônio ou badeleíta $-\text{ZrO}_2-$ com índice de refração 2,4. Os cristais de óxido de Zircônio são menores que os de silicato de Zircônio e, portanto, melhores agentes opacificantes. É necessário alto teor de sílica (2,5-4,5 moles) na matriz para aumentar a solubilidade do óxido de Zircônio. A solubilidade do Zircônio na matriz vítrea é de 5% a 1200 °C e 2-3% a 700 °C, mas se faz adições de até 18% em peso. O excesso de Zircônio aumenta a opacidade na medida em que seu tamanho de partícula se encontre dentro de valores ótimos, na mesma ordem de grandeza do comprimento da luz incidente [6]. Wolf [7] e Corni [8] citam este valor de trabalho como 0,24 μm e Kreidl [5] como 0,4 μm . Dentre as mudanças de propriedades ocasionadas pelo óxido de Zircônio, estão o aumento de resistência mecânica, resistência química, viscosidade e refratariedade e diminuição da dilatação térmica do meio [4].

- Frita Transparente: é o produto de um resfriamento relativamente rápido de uma estrutura vítrea aleatória, sem formação de cristais ou separação de fases [7]. Conforme pode ser observado na figura 5(a), o raio de luz incidente não sofre desvios da sua trajetória. Este tipo de frita pode ser obtida através dos formadores de retículo como o PbO , o B_2O_3 ou através da adição de óxidos alcalinos e, também, através da fusão, em temperaturas mais altas com tempo de permanência maior nessas temperaturas. Este maior patamar durante a fusão favorece a transparência porque tende a eliminar os poros presentes no sistema. Dentre os vários tipos de fritas transparentes, tem-se as Transparentes Alcalinas, ricas em óxidos alcalinos e com baixa resistência ao risco, as Transparentes de Chumbo, com valores variáveis de Chumbo e que apresentam facilidade para desenvolver efeitos especiais e são especialmente importantes a baixas temperaturas -1040°C e as Transparentes de Chumbo e Boro adequadas para temperaturas maiores que a anterior, com boa fusibilidade.



(a)

(b)

FIGURA 5 - Esquema de um raio luminoso ao incidir sobre uma superfície transparente (a), e sobre uma superfície com partículas opacificantes (b) [4].

- Frita Mate: é um tipo de fritas opaca e sem brilho [4]. Basicamente este efeito pode ser conseguido através de partículas recristalizadas não adicionadas previamente na composição, como a Wollastonita $\text{-CaSiO}_3\text{-}$ no caso das mates de Cálcio ou Willemite $\text{-Zn}_2\text{SiO}_4\text{-}$ nas mates de Zinco. O tamanho de partícula maior do que o comprimento de onda da luz incidente leva a matização [6]. Outro mecanismo de matização é através da introdução de partículas parcialmente solúveis e recristalização no resfriamento. Neste caso, um ciclo com resfriamento lento e a utilização de agentes nucleadores, como a Platina, em pequenas proporções, 0,005 a 0,01%, multiplicam a velocidade de nucleação. As fritas mates apresentam menor resistência química e a abrasão do que outras fritas.

2.4 - TIPOS DE MATÉRIAS PRIMAS CRUAS:

Apesar da grande variedade de fritas disponíveis, existe a necessidade de se adicionar matérias primas cruas na formulação do esmalte. As matérias primas cruas são aquelas que não foram fritadas, mas podem ter experimentado beneficiamento ou até um processo de calcinação, mas não constituem um vidrado. A adição deste tipo de material à fritas contribui para o aumento da dureza, aumento de opacidade, acerto de fusibilidade, brilho e características estéticas. Enfim, fazem a adaptação da fritas para determinada situação de ciclo e temperatura de processo.

Os materiais crus, em geral, são fontes de mais de um óxido. Sua pureza e homogeneidade dependem da rocha ou veio mineral do qual são originários e do processo de beneficiamento ao qual foram submetidos. Dentre as matérias primas, as de maior interesse de estudo são:

- Caulim $\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O-}$ é uma argila derivada da alteração hidromineral de rochas feldspáticas [9]. A ação dos caulins nos esmaltes é fundamental para a coesão das partículas moídas de fritas, as quais possuem alto peso específico e tendem a sedimentar. Tecnologicamente podem ser separadas em dois tipos:

(i) - residuais: provenientes de granitóides, possuem quartzo, mica moscovita e caulinita na sua composição, responsáveis pela baixa resistência mecânica e baixa plasticidade.

(ii) - sedimentares: constituídos de caulinita de granulometria fina, boa plasticidade e boa resistência mecânica a cru.

- Alumina $-Al_2O_3-$ pode ser adicionada através de caulim, feldspatos, hidróxidos de Alumínio ou coríndon (alumina cristalizada) [7]. É um grande agente endurecedor nos esmaltes, aumenta a temperatura de sinterização do material, aumenta a viscosidade e a resistência química aos ácidos. Adicionada na forma de coríndon, aumenta a resistência a abrasão dos esmaltes para pavimento. É encontrado com alta pureza.

- Silicato de Zircônio $-ZrO_2.SiO_2-$ é a principal fonte natural para se obter o óxido de Zircônio $-ZrO_2-$ o qual é o agente opacificante mais utilizado [4]. Sua granulometria e pureza podem variar em largas faixas. Normalmente possui quartzo $-SiO_2-$ rutilo $-TiO_2-$ e óxido de Ferro $-Fe_2O_3-$ como impurezas.

- Quartzo $-SiO_2-$ é o resultado geológico da cristalização do líquido magma [4]. É a matéria-prima básica dos vidrados. Pode ser encontrado na natureza com alto grau de pureza ou com ligeiras contaminações de óxido de Ferro $-Fe_2O_3-$. Aumenta a resistência química do vidrado. Da temperatura ambiente até $575\text{ }^{\circ}C$ é encontrado na forma α , passando, durante o aquecimento, para forma β , com mudança de fase alotrópica envolvendo uma expansão volumétrica de 3% [9]. A fase β é estável até $870\text{ }^{\circ}C$, a partir de onde as mudanças serão dependentes da pureza do material e da velocidade de aquecimento. O quartzo β se transforma em cristobalita β com um aumento de volume de 14%, e esta fase é estável até $1300\text{ }^{\circ}C$.

- Wollastonita $-CaO.SiO_2-$ é uma matéria-prima que pode ser encontrada em estado natural ou sintético [4]. É uma fonte de óxido de Cálcio $-CaO$. Seu uso reduz a incidência de "pin-holes" e defeitos de superfície, pois o teor de gas liberado nas reações das quais participa é menor do que no carbonato de Cálcio $-CaO.CO_2-$.

2.5 - PROPRIEDADES DOS VIDRADOS E ESMALTES:

2.5.1 - DILATAÇÃO TÉRMICA:

O coeficiente de dilatação térmica expressa o aumento dimensional ocorrido no material em função do aumento de energia interna, provocado pelo aumento de temperatura. Linearmente, pode ser expressado pela equação 1:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T} \quad (1)$$

onde, α = coeficiente de dilatação linear

L_0 = comprimento original do corpo de prova

ΔL = variação do comprimento do corpo de prova

ΔT = variação de temperatura.

A curva dilatométrica de vidrados e esmaltes apresenta pontos característicos, os quais são definidos a partir das mudanças de inflexão da curva, conforme mostra a figura 6.

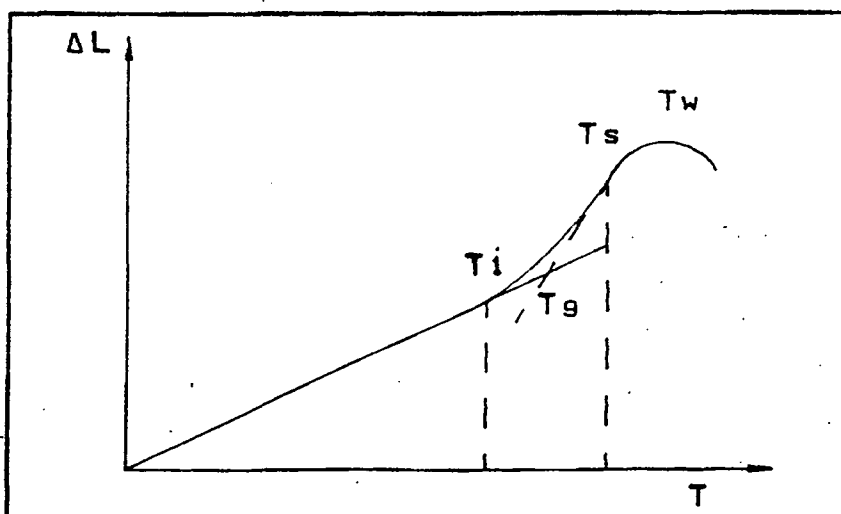


FIGURA 6 - Curva dilatométrica com os pontos característicos [2].

A temperatura "Tg" é conhecida como Temperatura de Trans-

formação Vítrea, mas seria melhor definida como temperatura de congelamento. Ocorre dentro de um intervalo de transformação situado entre os pontos "Ti" e "Ts" da Figura 6, os quais são os pontos inferior e superior de recozimento, respectivamente. Esta temperatura "Tg" é obtida através do prolongamento das etapas retilíneas das curvas. A temperatura "Tg" corresponde a uma fronteira entre o estado plástico viscoso e o estado rígido do vidro [2].

A temperatura "Tw" é a Temperatura de Amolecimento e determina o ponto no qual o esmalte perde sua rigidez mecânica. A partir deste ponto a curva sofre uma queda brusca com uma inflexão dependente da força exercida pelo apalpador do equipamento de ensaio [3].

Os pontos característicos de temperatura "Tg" e "Tw" são funções da composição química do esmalte e da taxa de aquecimento utilizada e podem ser correspondidos a pontos fixos de viscosidade. A figura 7 mostra um gráfico de viscosidade em função da temperatura onde verifica-se que, independente da composição do vidrado, as temperaturas "Tg" e "Tw" correspondem a determinados valores de viscosidade.

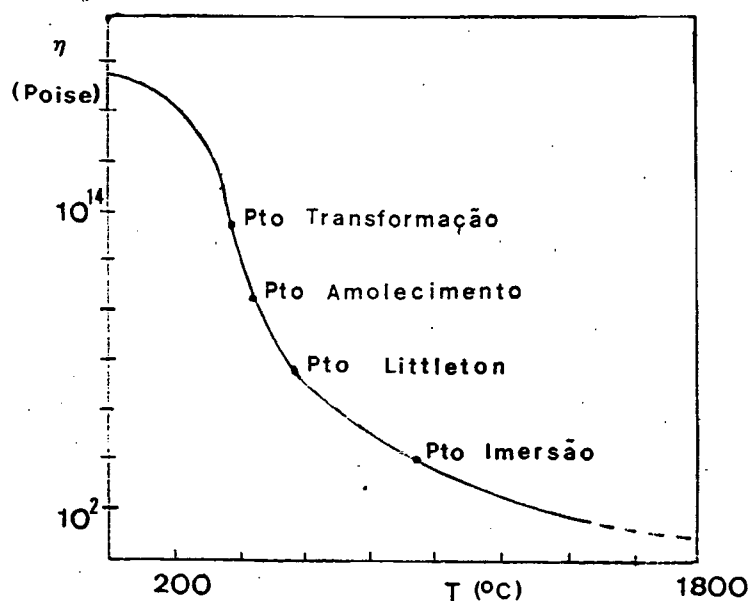


FIGURA 7 - Curva de viscosidade-temperatura com os pontos característicos da curva dilatométrica [2].

2.5.2 - VISCOSIDADE:

2.5.2.1 - Conceitos e Equações:

A viscosidade é a resistência que um fluido apresenta à mudança de forma [5]. Considera-se o esquema da figura 8 para um escoamento viscoso em um processo termicamente ativado [10].

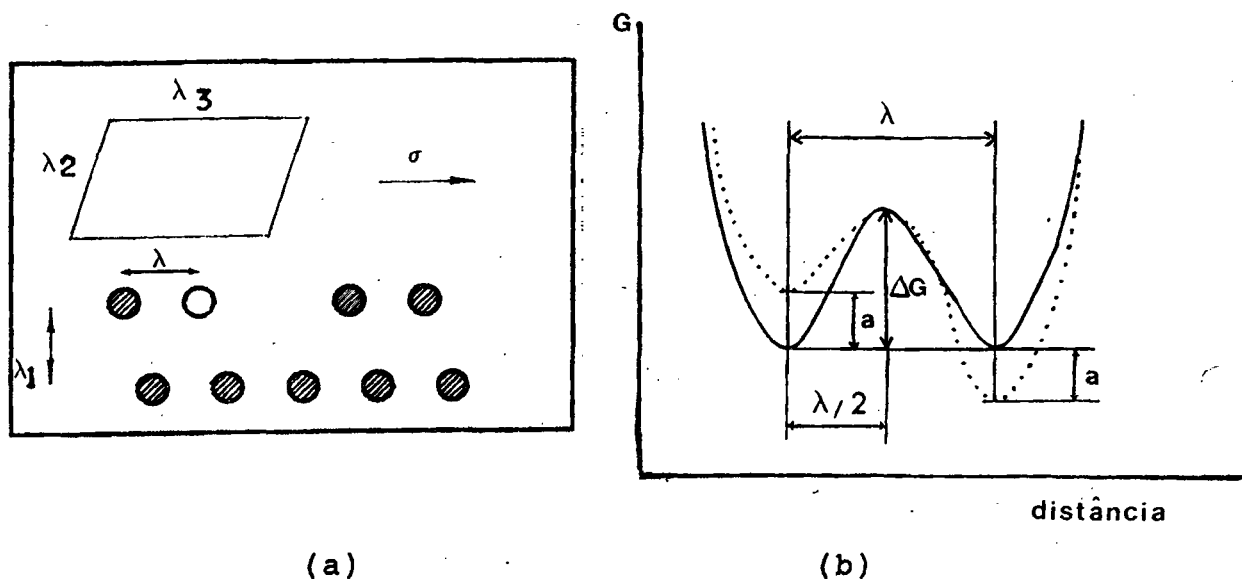


FIGURA 8 - Esquema de um escoamento viscoso para processo termicamente ativado [10].

As duas camadas moleculares são separadas por uma distância λ_1 e escorregam uma sobre a outra sob a ação de uma força por unidade de área, σ . Se Δu é a diferença de velocidade das duas camadas, então, por definição, a viscosidade η será:

$$\eta = \sigma \frac{\lambda_1}{\Delta u} \quad (2)$$

Supondo que uma molécula ao passar de uma posição de equilíbrio para outra percorre a mesma distância $\lambda \sim \lambda_1$, e, verificando que a distância entre as moléculas adjacentes perpendicularmente

ao diâmetro é λ_2 , então a força aplicada sobre uma molécula é $\sigma \lambda_2 \lambda_3$. O trabalho realizado para percorrer uma distância $\lambda/2$ é:

$$\tau = (\sigma \lambda_2 \lambda_3) \lambda/2 \quad (3)$$

A barreira de potencial ΔG será abaixada de τ no sentido do movimento e aumentada da mesma quantidade no sentido oposto, assim que a tensão σ é aplicada, como representado na figura 8(b). Considerando o raciocínio clássico dos processos termicamente ativados, o qual diz que a frequência de saltos é:

$$\omega_1 = \omega \exp(\tau/kT) \quad (4)$$

Ou, para o sentido contrário, pois a barreira energética ΔG é a mesma nos dois sentidos:

$$\omega_2 = \omega \exp(-\tau/kT) \quad (5)$$

Temos que, sendo ω a frequência de saltos em um processo termicamente ativado:

$$\omega = v \exp(-\Delta G/kT) \quad (6)$$

Então, a velocidade resultante de um escoamento Δu é:

$$\Delta u = \lambda (\omega_1 - \omega_2) = 2 \lambda \omega \operatorname{sh}(\tau/kT) \quad (7)$$

Considerando que $\lambda \sim \lambda_1$ e que $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \sim V_0$, onde V_0 é o volume ocupado por uma molécula, a Equação 2 torna-se:

$$\eta = \frac{\sigma \exp(\Delta G/kT)}{2v \operatorname{sh}(\sigma V_0/2kT)} \quad (8)$$

Para fracas tensões $\sigma V_0 \ll 2kT$, o que torna a expressão acima simplificada para:

$$\eta \approx \frac{kT}{\sigma V_0} \exp(\Delta G/kT) = \eta_0 \exp(\Delta G/kT) \quad (9)$$

O desenvolvimento experimental da equação mostra uma dependência de Arrhenius para a viscosidade η :

$$\log \eta = A + B / T \quad (10)$$

onde A e B são constantes.

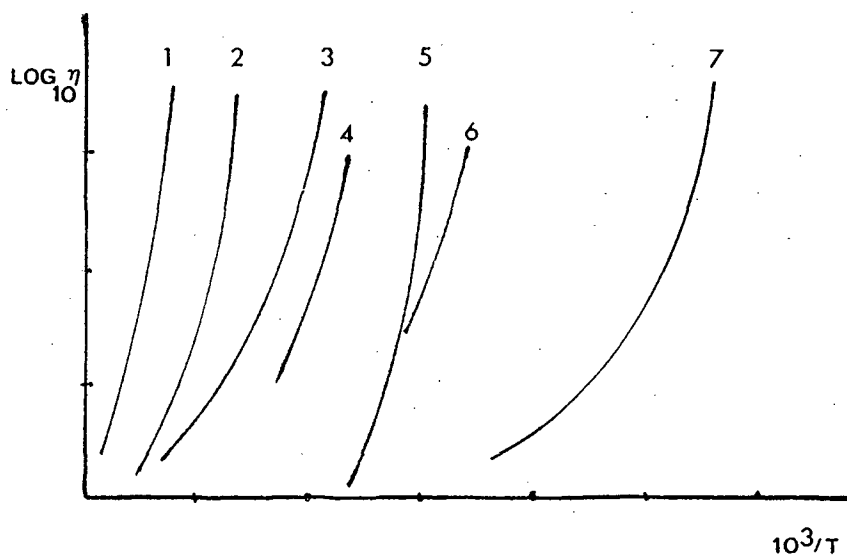


FIGURA 9 - Viscosidade de diversos vidros: 1-SiO₂, 2-Sílica.soda. cálcica, 3-B₂O₃, 4-As₂S₃, 5-KNO₃.Ca(NO₃)₂, 6-Se, 7-Glicerol [10].

Experimentalmente encontra-se que o coeficiente de viscosidade de vidros segue este tipo de equação, dentro de intervalos limites de temperatura. Dentro do uso geral, no entanto, o gráfico $\log \eta$ vs. T apresenta uma curvatura, conforme pode ser visto na figura 9, e prefere-se utilizar na prática uma fórmula com três parâmetros A, B e T_0 , a qual é conhecida como a equação de Vogel-Fulcher-Tammam [10, 11].

Esta equação empírica foi baseada na teoria do "Volume Livre" de Turnbull et Cohen. A teoria propõe que uma mudança estrutural não parece acompanhar a transição vítrea e que a transição se dá em um certo intervalo de temperatura, do que se deduz que o líquido e o vidro são uma fase termodinâmica única [10].

A equação de Vogel, Fulcher e Tammamm pode ser utilizada para vidrados e esmaltes, adaptando-se os coeficientes A, B e T_0 para o sistema como apresentados nas equações 12, 13 e 14. A equação de Vogel-Fulcher-Tammamm é:

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (11)$$

onde A, B, T_0 são constantes obtidas a partir de " T_g ", " T_w " e " T_m ".

As temperaturas " T_g " e " T_w " são obtidas na curva dilatométrica e " T_m " é obtida através do acompanhamento da sinterização de um corpo de prova, e é a temperatura na qual este corpo de prova forma uma meia esfera com o suporte. Independentemente da composição do vidro, nas temperaturas características os valores típicos de viscosidade são os seguintes:

- $\eta = 10^{13}$ Poises para a Temperatura de Transformação " T_g "
- $\eta = 10^{10,25}$ Poises para a Temperatura de Amolecimento " T_w "
- $\eta = 10^{4,55}$ Poises para a Temperatura de Meia Esfera " T_m "

As constantes podem ser calculadas através das seguintes equações:

$$T_0 = \frac{13T_g - 4,55T_m + (10,25T_w - 13T_g) \cdot (T_m - T_g/T_w - T_g)}{8,45 - 2,75(T_m - T_g/T_w - T_g)} \quad (12)$$

$$A = \frac{10,25T_w - 13T_g + 2,75T_0}{T_w - T_g} \quad (13)$$

$$B = (T_g - T_0)(13 - A) \quad (14)$$

2.5.2.2 - Fatores que Influenciam na Viscosidade:

(i) - Tempo e Temperatura:

A viscosidade, para uma mesma temperatura, diminui com o tempo [2,10]. E, nas mesmas condições, a sua variação é tanto maior, quanto maior for o valor de viscosidade.

A literatura cita como intervalo ideal de trabalho para um esmalte, que o $\log \eta$ se situe entre 2,5 e 4,3, e como valor médio ótimo $\log \eta = 3,38$ [8]. Valores maiores que 4,3 não favorecem a saída de bolhas da camada de esmalte, pois sua mobilidade é dificultada, e valores inferiores a 2,5 possibilitam a formação de novas bolhas, devido ao excesso de escoamento do esmalte.

(ii)- Composição Química:

Pequenas variações de composição química levam a diferenças de viscosidade apreciáveis. O retículo de sílica $-\text{SiO}_2-$ é estável e apresenta alta viscosidade, porém, a introdução de óxidos alcalinos e alcalino-terrosos contribui para a diminuição da viscosidade. Este efeito é mais evidente quando das primeiras adições dos óxidos modificadores. Os óxidos modificadores possuem atuação diferenciada em função da faixa de temperatura. Em temperaturas inferiores, ou seja, antes do início de fase líquida viscosa, os fatores preponderantes para a diminuição da viscosidade são o índice de coordenação dos cátions e o seu raio iônico. Nesta etapa do processo um cátion de raio iônico grande causa maior fragmentação no retículo do que um cátion menor. Enquanto que, em temperaturas superiores, onde já existe fase líquida viscosa e a energia vibracional dos íons é maior, os fatores decisivos para a diminuição da viscosidade são a força das ligações e o nível de fragmentação do retículo [2].

2.5.3 - TENSÃO SUPERFICIAL:

A tensão superficial pode ser compreendida como a força por unidade de comprimento necessária para vencer o escoamento de uma superfície líquida. O líquido se comporta como se fosse envolto por uma membrana elástica, que a tensão obriga a assumir forma e curvatura de modo a ocupar uma área mínima [9]. É uma propriedade importante para os vidrados pois está relacionada com a molhabilidade das partículas cristalinas pela fase vítrea e com a facilidade de saída dos gases da camada de esmalte. A tensão superficial diminui com o aumento de temperatura, numa razão de 4 dinas/cm a cada 100 °C, tendo uma variação menor do que a viscosidade. A diminuição do ângulo de contato entre as partículas é atribuída à diminuição da tensão superficial durante a sinterização. Um valor alto de tensão superficial incentiva uma maior separação de fases no esmalte. Os valores encontrados para vidrados a base de sílica estão entre 130 a 500 dinas/cm, com um valor médio ótimo de 300 dinas/cm [8].

2.5.4 - RESISTÊNCIA MECÂNICA:

A resistência mecânica de um vidrado ou esmalte pode ser definida como a capacidade de suportar esforços externos ou internos. O valor teórico raramente é encontrado na prática devido a presença de defeitos, como as microfissuras superficiais e os poros remanescentes do processo [2]. As microfissuras podem ser originadas pela abrasão típica do manuseio ou durante o processo de resfriamento por efeito de diferenças de contração das fases formadas. A fissura se inicia na superfície e se propaga na estrutura vítrea por esta ter característica elástica praticamente ideal, sem deformação plástica. Os mecanismos que produzem as deformações plástica e elástica no retículo do vidrado ainda não são bem conhecidos [2,12,13]. A condição para que a trinca se propague é que seu tamanho e sua forma determinem, no seu extremo,

uma concentração de tensões suficiente para romper as ligações reticulares. A teoria de Griffith é amplamente aceita nos novos conceitos de fratura de material frágil e diz que a condição geométrica de distribuição de tensões, para uma trinca aguda, com valor máximo de tensão na sua ponta, é suficiente para que ocorra fratura no material, independente das condições termodinâmicas [14].

2.5.5 - DUREZA:

Uma das formas de manifestação da resistência mecânica de um material é através da sua dureza. Esta pode ser definida como a resistência de um corpo ao ser penetrado por outro. A dureza é tanto maior quanto maior a coesão reticular, ou seja, ao se adicionar óxidos modificadores e criar uma descontinuidade na matriz vítrea, o valor da dureza diminui. Esta diminuição é tanto maior quanto menor a intensidade de campo do cátion introduzido. O aumento da temperatura leva a uma diminuição da dureza em função da debilitação da estrutura vítrea [2].

2.5.6 - RESISTÊNCIA AO DESGASTE:

A resistência ao desgaste pode ser definida como a resistência à ação mecânica de um corpo sobre a superfície de um outro corpo quando este age de modo a produzir a retirada de material e conseqüente modificação indesejável desta superfície [13]. A complexidade do processo de desgaste é função das variáveis envolvidas, como a dureza, tenacidade, módulo de elasticidade, rugosidade, composição do material que sofre e do que provoca o desgaste, temperatura e pressão de contato, geometria, tamanho dos grãos, dentre outras [15, 16]. O desgaste pode ser classificado em 4 categorias, sendo que cada uma delas pode ocorrer independente ou em combinações:

- (i) desgaste por abrasão
- (ii) desgaste por adesão
- (iii) desgaste corrosivo
- (iiii) desgaste por fadiga superficial

Dentre estes tipos, os que podem ocorrer em materiais cerâmicos usados em pavimentos são o desgaste abrasivo e por fadiga superficial (impacto).

O desgaste abrasivo envolvendo dois corpos ocorre quando uma superfície rugosa e dura, ou uma superfície mole contendo partículas duras, desliza sobre outra superfície mais mole causando ranhuras. Este tipo de desgaste não ocorre quando a superfície dura é lisa. O desgaste abrasivo envolvendo três corpos dá-se quando partículas duras e abrasivas são introduzidas entre superfícies deslizantes, desgastando-as. Neste último caso, o mecanismo dá-se através de um grão abrasivo que adere temporariamente em uma das superfícies deslizantes, ou é incrustado nela, ranhurando a outra. Este tipo de desgaste, que envolve três corpos, não ocorre quando as partículas abrasivas são mais moles do que as superfícies ou quando são muito pequenas a ponto de se alojarem nas cavidades da superfície [15]. Segundo alguns estudos, o desgaste abrasivo envolvendo três corpos é citado como o que melhor define o desgaste em superfícies cerâmicas esmaltadas [1].

O desgaste por impacto, o qual considera que repetidas deformações elásticas na superfície desgastada produzem trincas na matriz que irão crescer de acordo com o fenômeno de fadiga superficial, é amplamente estudada para materiais metálicos e pouco para materiais frágeis [16].

O aumento de resistência ao desgaste em materiais frágeis está associado com uma combinação de um alto valor de dureza, para aumentar a resistência ao desgaste abrasivo, e um alto valor de tenacidade, para aumentar a resistência ao impacto. Fatores térmicos mostraram pouca influência na resistência ao desgaste e somente em materiais com alta dureza e alto coeficiente de dilatação térmica [17].

2.5.7 - RESISTÊNCIA QUÍMICA:

Pode ser definida como a resistência da superfície cerâmica, mediante contato com agentes químicos (líquidos ou gasosos), de modo que não sofra alteração significativa que induza a detrimento da superfície [3]. Em geral, os vidrados apresentam boa resistência química, embora não sejam inertes, e sempre demonstram alguma interação com os agentes químicos em contato. Dentre os fatores que influenciam o ataque químico a uma superfície esmaltada, estão a composição química do vidrado, temperatura e tempo em que foi sinterizado, pH da solução em contato, tempo e temperatura de contato [18]. A porosidade e a rugosidade da superfície também favorecem o ataque químico na medida em que aumentam a superfície de contato.

2.5.8 - ASPECTOS ESTÉTICOS:

A principal propriedade dos esmaltes e vidrados cerâmicos é o seu aspecto estético, pois a existência do produto passa pela sua aceitação visual, com o intrínseco subjetivismo que cerca esta análise. O esmalte cerâmico, que, em última análise, é o responsável pelo aspecto visual do produto deve agradar ao tato e a visão para que o produto, com suas qualidades técnicas, seja analisado como um todo (artístico + técnico).

CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS:

3.1 - MATÉRIAS PRIMAS:

3.1.1 - Matérias Primas Fritadas:

As fritas utilizadas são de uso comercial da Indústria Cerâmica Portobello S.A. e estão apresentadas na tabela 2.

TABELA 2 - Composição nominal, em óxidos, das fritas, fornecida pelo fabricante:

FRITAS ÓXIDOS	BRANCA ZR ESMALGLASS	TRANSPARENTE DEGUSSA	MATE ZN ESMALGLASS
SiO_2	> 40	> 40	> 40
Al_2O_3	< 10	< 10	10 - 40
Fe_2O_3	traços	-	-
TiO_2	< 10	-	-
CaO	< 10	10 - 40	< 10
MgO	< 10	< 10	-
Na_2O	< 10	< 10	< 10
K_2O	< 10	< 10	< 10
B_2O_3	< 10	< 10	-
ZnO	10 - 40	10 - 40	10 - 40
ZrO_2	10 - 40	< 10	-

3.1.2 - Matérias Primas Cruas:

As matérias primas cruas utilizadas estão especificadas na tabela 3, quanto ao tipo e fornecedor e, na 4, quanto a sua granulometria.

TABELA 3 - Tipo e Fornecedor das Matérias Primas Cruas:

MATERIAL	FORNECEDOR	COMPOSIÇÃO TEÓRICA
ALUMINA CALCINADA	ALCOA	Al_2O_3
CAULIM SUSPENSIVO	CAULISA	$2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$
QUARTZO	INCOPEBRA	SiO_2
ZIRCOBIT MO	COLOROBBIA	$ZrO_2 \cdot SiO_2$
WOLLASTONITA	VANDERBILT	$CaO \cdot SiO_2$

TABELA 4 - Granulometria das Matérias Primas Cruas:

% RETIDO # mesh # μm	# 100 147 μm	# 115 125 μm	# 200 74 μm	# 325 44 μm	# 400 37 μm	< # 400 < 37 μm
ALUMINA	8,2	10,9	60,6	13,5	-	-
CAULIM	-	-	-	-	0,14	99,9
QUARTZO	-	-	0,03	1,8	6,9	91,2
ZIRCOBIT MO	-	-	-	-	9,74	90,26
WOLLASTONITA	-	-	0,01	0,09	0,12	99,7

3.2 - FORMULAÇÕES:

As matérias primas foram utilizadas de acordo com as seguintes formulações das tabelas 5, 6 e 7.

As formulações das tabelas 5, 6 e 7 foram pesadas em balança de laboratório, e moídas em moinho rápido de laboratório. A moagem foi realizada com 40 ml de água por 55 minutos com 105 g de material seco para as formulações 1, 6 e 11, e, 115 g de material seco para as demais composições. Estas condições levam a um resíduo final do esmalte de 3 a 4% retido em # 325 mesh (44 µm). Na moagem foi utilizado cola CMC (CarboxiMetilCelulose) para favorecer a aderência das partículas de esmalte entre si e a aderência do esmalte no suporte cerâmico.

TABELA 5 - Composição das formulações com a frita Branca Zr, em peso:

FÓRMULA Nº MATERIAL	1	2	3	4	5
FRITA ZR	100	100	100	100	100
ALUMINA	-	10	-	-	-
CAULIM	5	5	5	5	5
QUARTZO	-	-	10	-	-
ZIRCOBIT MO	-	-	-	10	-
WOLLASTONITA	-	-	-	-	10
COLA CMC	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

TABELA 6 - Composição das formulações com a frita Transparente, em peso:

FÓRMULA Nº MATERIAL	6	7	8	9	10
FRITA TRANSP.	100	100	100	100	100
ALUMINA	-	10	-	-	-
CAULIM	5	5	5	5	5
QUARTZO	-	-	10	-	-
ZIRCOBIT MO	-	-	-	10	-
WOLLASTONITA	-	-	-	-	10
COLA CMC	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

TABELA 7 - Composição das formulações com a frita Mate Zn, em peso:

FÓRMULA Nº MATERIAL	11	12	13	14	15
FRITA MATE ZN	100	100	100	100	100
ALUMINA	-	10	-	-	-
CAULIM	5	5	5	5	5
QUARTZO	-	-	10	-	-
ZIRCOBIT MO	-	-	-	10	-
WOLLASTONITA	-	-	-	-	10
COLA CMC	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

3.3 - SEQUÊNCIA DE OPERAÇÕES:

3.3.1 - Peças Esmaltadas:

Os esmaltes das tabelas 5, 6 e 7 foram aplicados em laboratório, com pistola pulverizadora a uma pressão 0,3 MPa sobre suporte industrial de dimensões 10 cm x 20 cm. Este suporte, ainda cru, foi retirado da linha de esmaltação após sua passagem pelo secador industrial e mantido em estufa de laboratório.

Diretamente sobre o suporte aplicou-se um engobe branco, com o objetivo de facilitar a desgaseificação do substrato, diminuir a camada de esmalte e selar o suporte. E, sobre o engobe, aplicou-se os esmaltes com as composições das tabelas 5, 6 e 7. As condições de aplicação foram as seguintes:

- Engobe: - densidade = 1550 g/ml
 - peso de aplicação = $6 \pm 0,5$ g
- Esmalte: - densidade = 1650 g/ml
 - peso de aplicação = $11 \pm 0,5$ g

As peças esmaltadas foram condicionadas em estufa a 110 °C antes de serem sinterizadas em forno industrial a rolos. O ciclo industrial foi de 40 minutos a uma temperatura de 1160 °C.

3.3.2 - Corpos de Prova:

As mesmas formulações das Tabelas 5, 6 e 7 foram secadas em estufa de laboratório a 110 °C, trituradas e peneiradas em # 100 mesh (147 μ m). Para melhorar o manuseio do pó, adicionou-se 5%, em peso, de uma solução de cola CMC (CarboxiMetilCelulose) com posterior peneiramento em # 20 mesh (833 μ m) para separação dos grumos. O pó obtido de cada formulação foi prensado em uma prensa hidráulica manual de laboratório com uma matriz cilíndrica a uma pressão de 25 MPa. Foi utilizado 1,5 g de pó para cada corpo de prova.

O corpo de prova cilíndrico foi tratado de duas formas diversas. Para o ensaio dilatométrico o corpo foi sinterizado em forno elétrico de laboratório -Pirometrol- até uma temperatura na qual perdeu seus ângulos retos. Este tratamento térmico tem o objetivo de sinterizar o corpo de prova, tornando-o denso e com condições finais para a determinação da dilatação térmica.

Para a análise do ângulo de contato, o corpo de prova compactado de forma cilíndrica, foi sinterizado sobre uma placa de porcelana.

3.4 - ENSAIOS EM PEÇAS ESMALTADAS:

3.4.1 - Ensaio de Desgaste:

As peças esmaltadas, relativas as formulações das tabelas 5, 6 e 7, foram submetidas ao ensaio de abrasão PEI (Porcelain Enamel Institute), segundo a norma EN 154 [19]. Este ensaio utiliza um abrasímetro padronizado, onde a peça esmaltada recortada nas dimensões 10 cm x 10 cm, recebe uma carga abrasiva, a qual rotaciona sobre a superfície esmaltada. A carga abrasiva possui a seguinte característica:

- Carga de esferas de aço de 5, 3, 2, 1 mm = 135 g
- Carga de coríndon abrasivo 70/140 mesh (207/112 μ m) = 3 g
- Carga de água destilada = 20 ml

Para cada formulação foram executados os seguintes números de revoluções: 150, 600 e 1500. A análise visual é realizada em uma caixa com 300 Lux, a uma distância de 2 m e uma altura de 1,65 m.

3.4.2 - Ensaio de Rugosidade:

A superfície das peças abrasionadas foi submetida a um rugosímetro do tipo mecânico, com um apalpador de diamante de 5 μm de diâmetro, conforme esquema representado na figura 10. O apalpador inicia o contato na região não desgastada e avança para a região desgastada em linha reta, de modo que a região não desgastada seja a referência. Foram realizadas 2 leituras em cada amostra, no sentido diametral da região abrasionada, com um comprimento de leitura $LT = 56 \text{ mm}$ e uma profundidade de leitura $VB = 62,5 \mu\text{m}$.

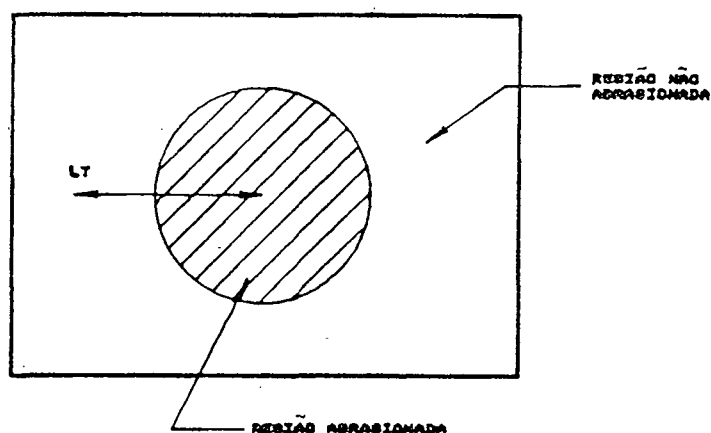


FIGURA 10 - Esquema representativo da leitura do perfil da superfície através de um rugosímetro.

O rugosímetro, da marca Perthen, possui uma interface para tratamento de dados, a qual fornece o perfil de rugosidade. A figura 11 apresenta um perfil aleatório de rugosidade mostrando as definições de R_A e R_T .

R_A - Rugosidade média aritmética - É um valor de rugosidade definido como o valor médio aritmético dos desvios verticais do perfil em relação a uma linha central.

$$R_A = 1/n \sum_{i=1}^n [Z_i]$$

onde, n é o número de pontos na linha central nos quais os desvios de perfil Z_i são medidos. A linha central é tomada como a linha que divide o perfil de modo que a soma das áreas acima e abaixo sejam iguais.

R_t - Altura máxima das rugosidades - É a distância entre uma linha paralela à linha média, passando pelo ponto de máxima saliência, e uma segunda paralela à linha média, passando pelo ponto mais profundo das asperezas [15].

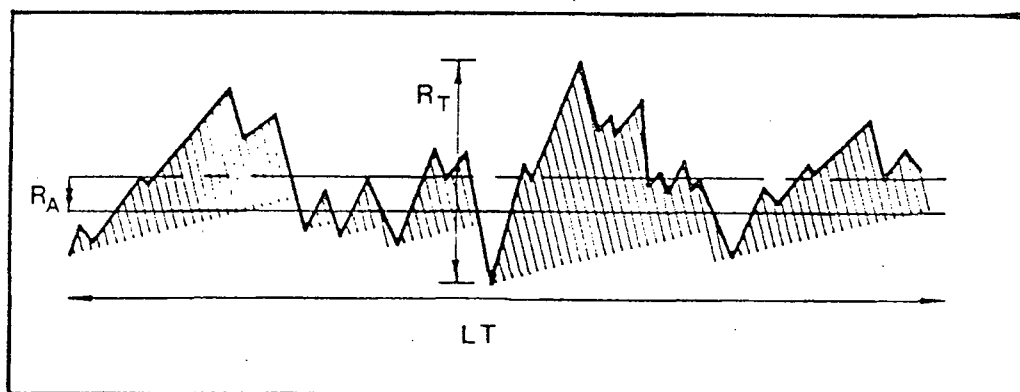


FIGURA 11 - Perfil de rugosidade mostrando R_a e R_t .

Através deste perfil obtém-se uma curva de suporte, conhecida como curva de Abbot. Esta curva mostra quanto de material sólido tem-se à medida que o apalpador de diamante passa pelo pico mais alto do perfil e vai até o maior vale. Ou seja, Abbot fornece a fração de sólidos $-X_s-$ em função da altura abrasionada $-H-$. Como o interesse do estudo está na área desgastada, ou seja, nos vazios, a fração de sólidos foi transformada em fração de vazios $-X_v-$ com a relação $X_v = 1 - X_s$. A área gerada sob esta curva X_v vs. H , ou seja, fração de vazios versus altura abrasionada, relaciona o material perdido para um determinado número de revoluções $-N-$.

Como a superfície não abrasionada possui um perfil natural de rugosidade, proveniente do processo, é necessário filtrar este perfil dos perfis das superfícies abrasionadas, pois o objetivo é conhecer a área desgastada com o processo abrasivo. Faz-se, então,

a diferença entre a área sob a curva para um dado número de revoluções e a área sob a curva para o material não abrasionado e tem-se uma relação linear de $(\Delta A)_N$ vs. N . Este gráfico gera um coeficiente angular $-C_p$ que expressa a resistência ao desgaste do material [20].

3.4.3 - Ensaio de Microdureza:

O ensaio de microdureza Vickers baseia-se na indentação de uma pirâmide de diamante em três regiões aleatórias da superfície esmaltada. As cargas utilizadas no ensaio foram de 100 a 300 g e a superfície foi recoberta com ouro antes das análises para melhorar o contraste de leitura.

3.4.4 - Ensaio de Ataque Químico:

As formulações das tabelas 5, 6 e 7 foram submetidas a teste de ataque químico -ácido/base- segundo a norma EN 122 [21], onde a superfície esmaltada entra em contato com soluções ácida - 3% V/V HCl- e básica - 30 g/l KOH- por 7 dias.

3.4.5 - Determinação da Porosidade:

As peças esmaltadas foram seccionadas transversalmente para análise no microscópio ótico Neophot 30, utilizando um aumento de 500 vezes.

A medida da área ocupada pelos poros foi feita através de uma grade de referência, a qual permite dividir os poros em intervalos de diâmetros. A área analisada foi de $4,32 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ para cada formulação em 12 campos distintos e aleatórios.

3.4.6 - Classificação da Superfície Esmaltada:

A superfície das peças sinterizadas foi classificada segundo aspectos visuais relativos a furos, brilho, transparência ou opacidade, facilidade de limpeza. Através dos dados referentes aos ensaios descritos em 3.4.1, 3.4.2, e 3.4.5 foi possível selecionar dentre as 15 formulações das tabelas 5, 6 e 7 quais as que tiveram melhor desempenho. Os demais ensaios foram realizados com as formulações escolhidas.

3.4.7 - Análise no Microscópio Eletrônico:

As secções transversais das peças foram recobertas com uma camada de ouro (sputtering) para possibilitar sua análise no microscópio eletrônico de varredura. A tensão de aceleração dos elétrons utilizada foi de 20 keV, o tempo de análise foi de 100 s, a distância de trabalho foi de 35 mm e o "died time" médio foi de 19%.

3.5 - ENSAIOS COM CORPO DE PROVA COMPACTADO:

3.5.1 - Leitura do Ângulo de Contato:

O corpo de prova compactado foi colocado sobre uma superfície de porcelana e sinterizado em um forno tubular elétrico de laboratório, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

As mudanças de forma do corpo de prova cilíndrico foram fotografadas durante o aquecimento, e, através das fotografias, foi medido o ângulo de contato " θ " entre o cilindro e a superfície, conforme a figura 12. Os dados obtidos de " θ " em função da temperatura foram graficados e, a partir desta curva, determinada

a temperatura de meia esfera " T_m ", para a qual " θ " = 90 °.

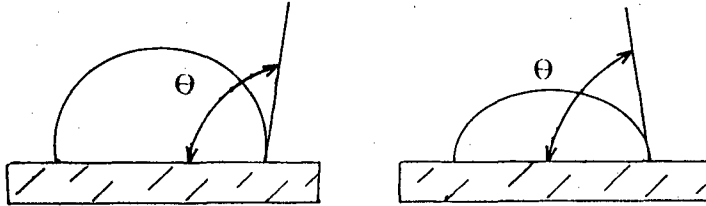


FIGURA 12 - Seqüência de sinterização do Corpo de Prova.

3.5.2 - Estudo de Dilatometria:

O tratamento térmico (recozimento) do corpo de prova foi realizado em forno Pirometrol a uma taxa de aquecimento de 50 °C/min, com patamar de queima de 3 min, seguido de resfriamento contínuo. Após este tratamento, realizou-se o ensaio dilatométrico no equipamento Netsch, do tipo absoluto. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min. No ensaio dilatométrico determinou-se a temperatura de transformação " T_g " e a temperatura de amolecimento " T_w " [22].

3.5.3 - Cálculo da Viscosidade:

A partir da determinação das temperaturas " T_g ", " T_w " e " T_m ", utilizou-se as equações 12, 13 e 14 para o cálculo das constantes T_0 , A e B . Substituiu-se estas três constantes na equação 11, ou seja, de Vogel-Fulcher-Tammam, e obteve-se a relação da viscosidade em função da temperatura para cada composição.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES:

4.1 - RESISTÊNCIA A ABRASÃO SEGUNDO MÉTODO PEI:

Os resultados experimentais do ensaio de abrasão, segundo método PEI, estão contidos na tabela 8 e representados nas figuras 13, 14 e 15.

TABELA 8 - Dados do ensaio de abrasão:

Material	150 Giros	600 Giros	1500 Giros
Frita Zr	NM	NM	LM
Frita Zr+Alum.	NM	NM	LM
FritaZr+Sil.Zr	NM	NM	NM
Frita Zr+ Qtzo	NM	NM	NM
Frita Zr+Woll.	NM	NM	LM
Frita Transp.	NM	NM	LM
Frita Tr.+ Al	NM	NM	NM
FritaTr+Sil.Zr	NM	NM	LM
Frita Tr.+Qtzo	NM	LM	M
Frita Tr.+Wol.	NM	LM	LM
Frita Mate Zn	NM	NM	LM
Frita Zn+Alum.	NM	NM	LM
FritaZn+Sil.Zr	NM	NM	LM
Frita Zn+ Qtzo	NM	LM	M
Frita Zn+Woll.	NM	NM	LM

Legenda: - NM - SUPERFÍCIE NÃO MODIFICADA
 - LM - SUPERFÍCIE LEVEMENTE MODIFICADA
 - M - SUPERFÍCIE MODIFICADA

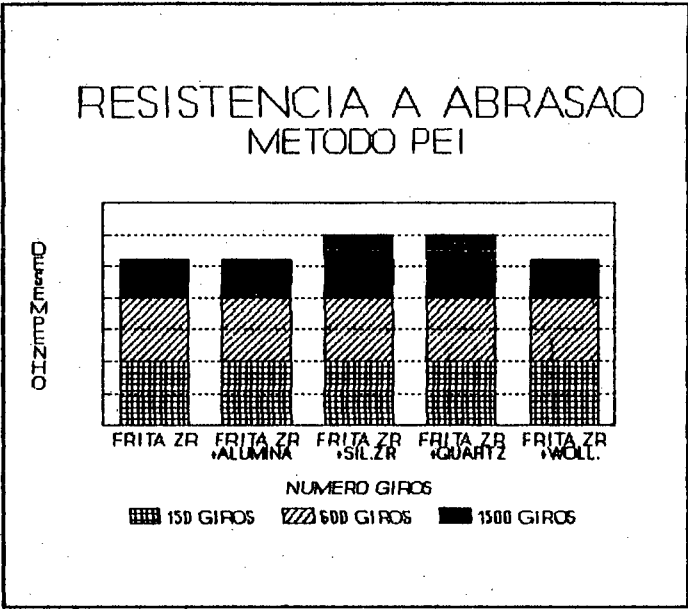


FIGURA 13 - Desempenho da resistência a abrasão (PEI) das composições com a frita Opaca Zr.

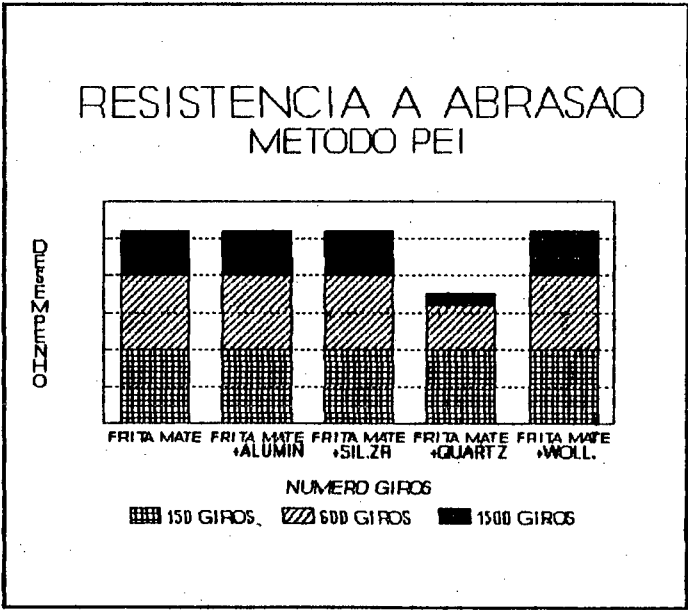


FIGURA 14 - Desempenho da resistência a abrasão (PEI) das composições com a frita Mate Zn.

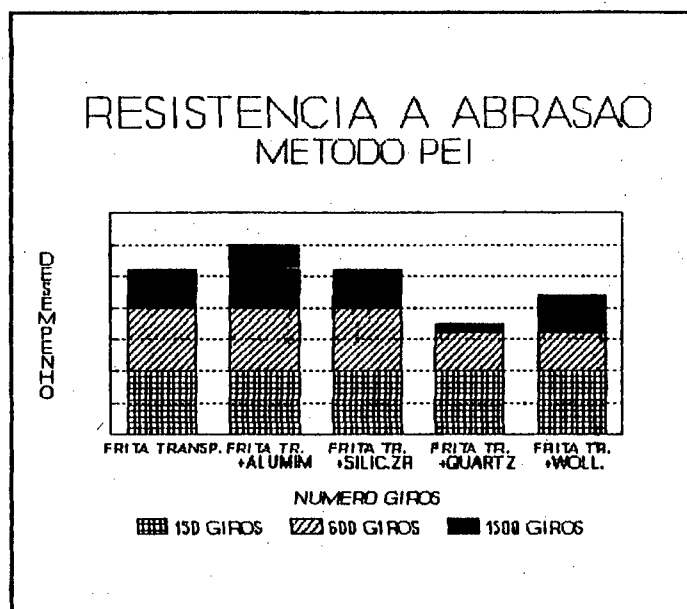


FIGURA 15 - Desempenho da resistência a abrasão (PEI) das composições com a frita Transparente.

Verifica-se que as três fritas possuem resistência a abrasão relativamente alta, quando comparadas com as fritas estudadas em trabalho anterior [1], pois apresentaram modificação da superfície somente após 1500 giros. A adição de Alumina e Silicato Zr conserva ou melhora estes valores, enquanto que, a adição de Quartzo e Wollastonita não apresenta resultados constantes de aumento da resistência a abrasão. O pior desempenho foi verificado quando da adição de Quartzo às fritas Transparente e Mate.

O ensaio PEI simula o desgaste abrasivo entre três corpos, de modo que a matriz vítrea entra em contato com o abrasivo, sendo a primeira a desgastar, e, posteriormente, as partículas de segunda fase são arrancadas à medida que perdem sua sustentação.

A figura 16 mostra a superfície da frita Transparente Alcalina sem sofrer o processo de abrasão e após 1500 giros de abrasão, respectivamente. A figura 16(a) apresenta a interface do material contendo as regiões abrasionada a 1500 giros e não abrasionada. A figura 16(b) evidencia a irregularidade da superfície abrasionada, a qual inicialmente era lisa, produzida pelo método PEI.

Observa-se na figura 16(a) o aparecimento de poros na superfície à medida que esta foi abrasionada, e na figura 16(b), uma ampliação dos poros.

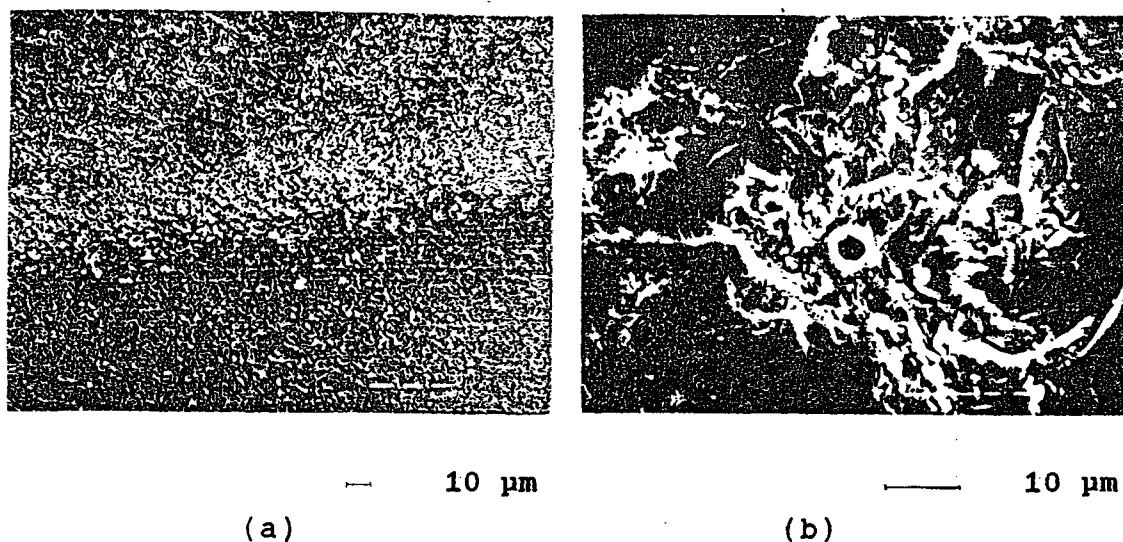


FIGURA 16 - Micrografias, em MEV, (a) da interface abrasionada para não abrasionada (b) e da região abrasionada com 1500 giros.

4.2 - ENSAIO DE ATAQUE QUÍMICO E ANÁLISE DA SUPERFÍCIE:

Os resultados experimentais do ensaio de ataque químico e análise da superfície esmaltada estão contidos na tabela 9 e o desempenho de cada composição pode ser visualizado nas figuras 17, 18 e 19.

Tabela 9 - Resultado do ensaio químico e análise superficial.

Material	Ataque Químico	Transpa-rência	Brilho	Defei-tos	Limpeza
Frita Branca Zr	NA	O	B	PF/PH	L
Frita Zr+Alumina	NA	O	B	SF	-
Frita Zr+ Sil.Zr	NA	O	B	F	L
Frita Zr+ Qtzo	NA	O	B	PH	-
Frita Zr+ Woll.	NA	O	B	F/PH	L
Frita Mate Zn	NA	O	M	SF	-
Frita Zn+Alumina	NA	O	M	SF	NL
Frita Zn+Sil. Zr	NA	O	M	SF	-
Frita Zn + Qtzo	NA	O	MB	PH	L
Frita Zn+ Woll.	LA	O	MB	PF	-
Frita Transp.	NA	T	B	SF	L
Frita Tr.+Alum.	NA	T	B	SF	L
Frita Tr.+Sil.Zr	NA	O	B	PF	L
Frita Tr.+ Qtzo	NA	T	B	PH	L
Frita Tr.+ Woll.	NA	T/O	B	F/PH	L

LEGENDA: - ATAQUE QUÍMICO: - NA - SUPERFÍCIE NÃO ATACADA
 - LA - SUPERFÍCIE LEVEMENTE ATACADA
 - A - SUPERFÍCIE ATACADA
 - TRANSPARENCIA: - O - OPACA
 - T - TRANSPARENTE
 - T/O - MÉDIA OPACIDADE
 - BRILHO: - B - BRILHANTE
 - M - MATE
 - M/B - MÉDIO BRILHO
 - DEFEITOS: - F - FUIROS
 - SF - SEM FUIROS
 - PF - POUCOS FUIROS
 - PH - "PIN HOLES"

Através destes dados é possível verificar a influência de cada endurecedor no nível de defeitos superficiais. Observa-se que a Alumina, quando adicionada nas fritas Branca Zr, Transparente e Mate, mantém a resistência química das fritas e não aumenta o nível de defeitos superficiais, porém torna a superfície da frita Mate bastante rugosa e áspera, dificultando sua limpeza. O Silicato Zr apresentou comportamento semelhante ao da Alumina, porém com mais furos junto a frita Branca Zr. Além disto, a quantidade adicionada foi suficiente para opacificar a frita Transparente. O Quartzo manteve as características de cada frita, quanto a resistência química e transparência, não desenvolvendo furos e diminuiu a resistência a abrasão da frita Mate Zn. A Wollastonita diminuiu a resistência química da frita Mate e desenvolveu furos e pin holes nas três fritas.

A análise conjunta das figuras 13, 14, 15, 17, 18 e 19 mostra que a Wollastonita não aumentou a resistência a abrasão nos três casos, mas aumentou o nível de defeitos (furos) da superfície esmaltada. E o Quartzo não apresentou constância no aumento de resistência a abrasão e ocasionou "pin holes" em todos os casos.

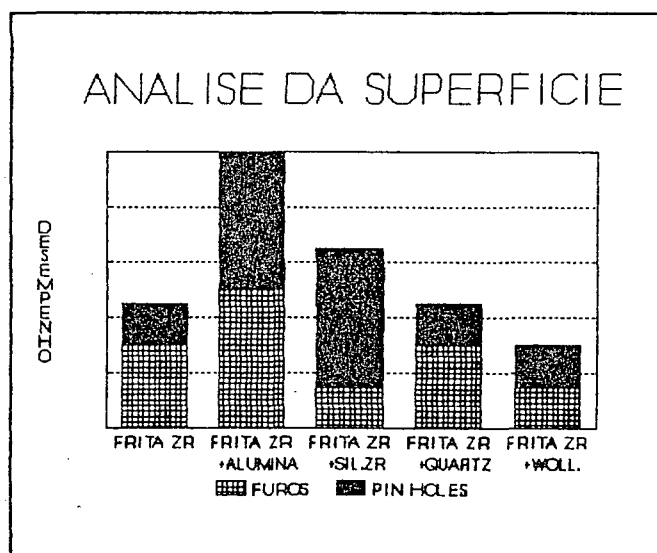


FIGURA 17 - Desempenho da superfície das composições com a frita Zr.

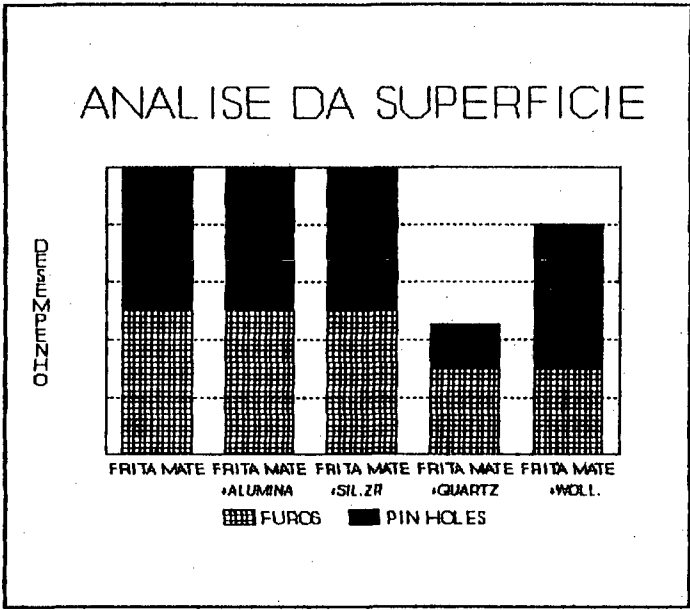


FIGURA 18 - Desempenho da superfície das composições com a frita Mate Zn (nível de furos e pin holes).

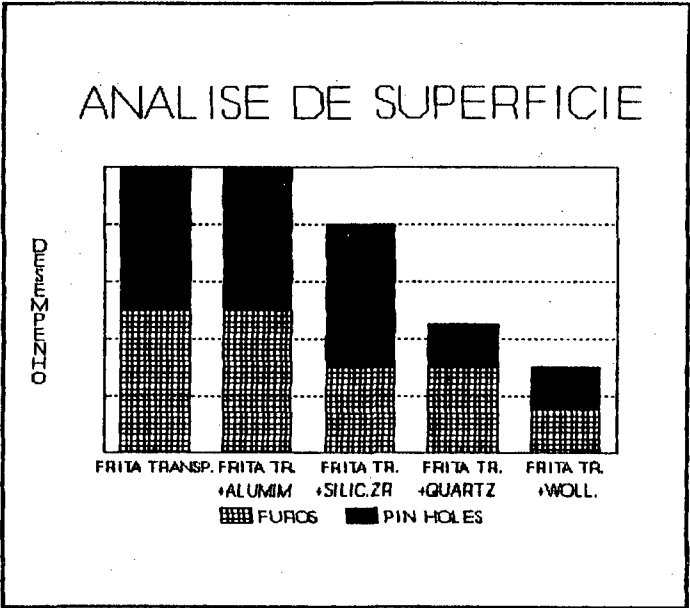


FIGURA 19 - Desempenho da superfície das composições com a frita Transparente (nível de furos e pin holes).

4.3 - ANÁLISE DA MICRODUREZA:

Os resultados experimentais relativos à microdureza dos esmaltes encontram-se na tabela 10 e os valores médios são apresentados nas figuras 20, 21 e 22.

TABELA 10 - Dados de microdureza Vickers:

Material	X1	X2	X3	Média	Desvio
Frita Opaca Zr	570	579	671	607	55,90
Frita Zr + Alumina	476	536	561	524	43,68
Frita Zr + Sil. Zr	571	598	609	593	19,55
Frita Zr + Quartzo	654	654	665	658	6,35
Frita Zr + Wollast.	603	633	683	639	40,41
Frita Mate Zn	463	492	578	511	59,81
Frita Zn + Alumina	536	579	-	558	30,41
Frita Zn + Sil. Zr.	594	614	626	611	16,17
Frita Zn + Quartzo	574	584	607	588	16,92
Frita Zn + Wollast.	622	633	638	631	8,19
Frita Transparente	508	536	574	539	33,13
Frita Tr.+ Alumina	508	512	552	524	24,33
Frita Tr.+ Sil. Zr.	649	660	671	660	11,00
Frita Tr.+ Quartzo	633	665	752	683	61,58
Frita Tr.+ Wollast.	557	561	574	564	8,89

Observa-se que a introdução de endurecedores como a Alumina e o Silicato Zr não provocou aumento de microdureza. Apenas o Quartzo e a Wollastonita aumentaram a dureza quando adicionados nas três fritas. Os valores de microdureza são próximos entre si e não se verifica uma regularidade de resultados, ou seja, a adição de partículas cristalinas endurecedoras não acompanha um aumento de microdureza, conforme esperado. Este fato induz a considerar que o ensaio de microdureza não seja ideal como parâmetro para caracterizar o aumento de resistência superficial, pois as

identações podem ocorrer tanto na matriz como nas partículas de segunda fase (já que o esmalte não é homogêneo) e levar a valores dispersos. Além do que, ao se introduzir a pirâmide de diamante na superfície esmaltada, a estrutura frágil e a presença de poros colaboram com a formação de trincas.

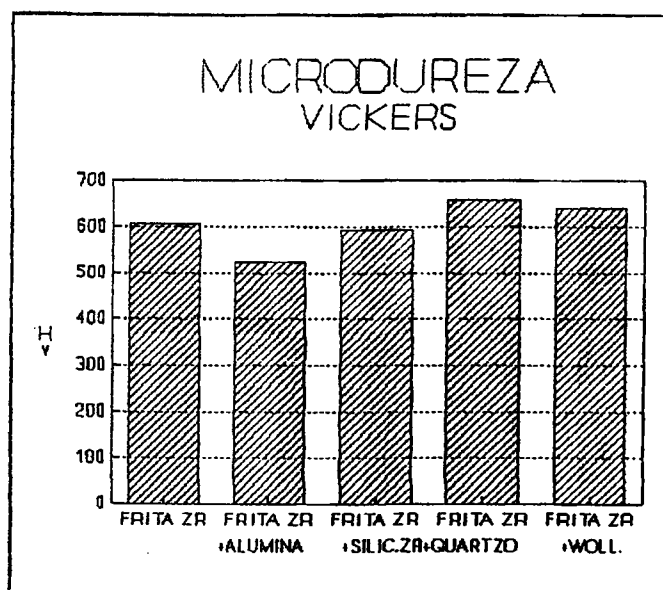


FIGURA 20 - Valores de microdureza Vickers para as composições com a frita Zr.

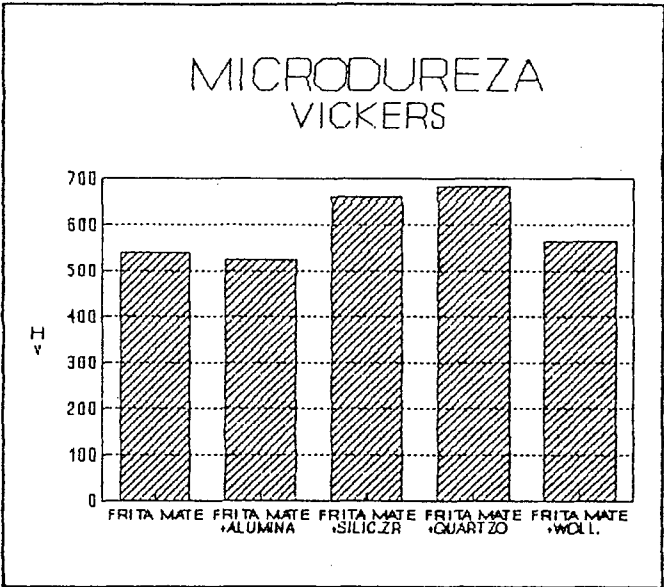


FIGURA 21 - Valores de microdureza Vickers para as composições com a frita Mate Zn.

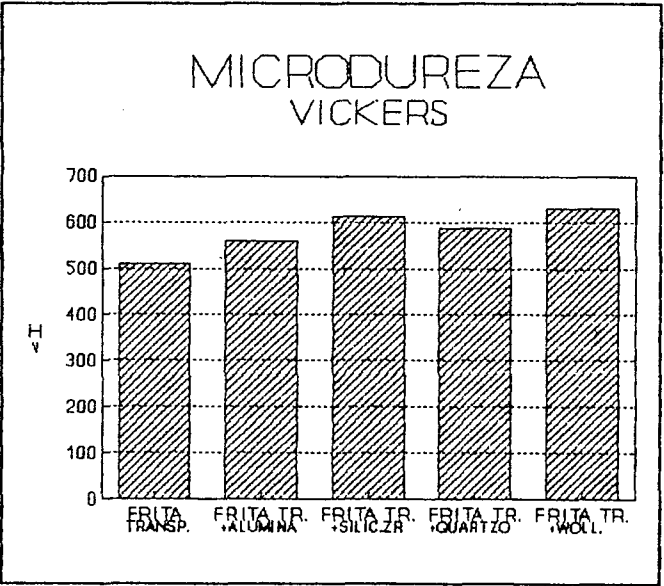


FIGURA 22 - Valores de microdureza Vickers para as composições com a frita Transparente.

4.4 - ANÁLISE DA POROSIDADE:

Os resultados de leitura da porosidade da secção transversal das peças esmaltadas estão apresentados nas figuras 23 a 31, com as respectivas micrografias obtidas em microscópio ótico. Os intervalos de diâmetro de poros foram os seguintes:

- ϕ = 0 a 5 μm - D1 (Diâmetro Médio) = 2,5 μm
- ϕ = 5 a 10 μm - D2 (Diâmetro Médio) = 7,5 μm
- ϕ = 10 a 20 μm - D3 (Diâmetro Médio) = 15 μm
- ϕ = 20 a 30 μm - D4 (Diâmetro Médio) = 25 μm
- ϕ = 30 a 40 μm - D5 (Diâmetro Medio) = 35 μm

Observa-se, na figura 23, que 80% do número total de poros da frita Branca Zr tem diâmetro médio de 2,5 μm , além do que esta frita apresenta baixa porosidade residual e seus poros são esféricos. A adição de Alumina não aumentou a quantidade de poros, mas aumentou seu tamanho, conforme verificado na figura 24.

A figura 26 mostra que a frita Mate é a mais porosa e apresenta poros de tamanho maior que as outras duas fritas. Quando da adição de Alumina, a figura 27 mostra que a porosidade aumenta de um fator três e os poros perdem seu formato esférico, evidenciando que a composição não está adaptada para a temperatura de sinterização utilizada.

O histograma da figura 29 mostra que a frita Transparente possui baixa porosidade e os poros são pequenos, na sua maioria. A Alumina aumenta o número de poros, mas não aumenta seu tamanho, conforme apresentado na figura 30.

A adição de Silicato Zr provocou diminuição da fração volumétrica de poros nas fritas Branca Zr e Mate, como pode ser visto nas figuras 25 e 28, respectivamente, e manteve seu nível na frita Transparente, conforme a figura 31. As figuras 25 e 31 também mostram que o Silicato Zr diminuiu o tamanho dos poros nas fritas Branca e Transparente, aumentando a proporção de poros de diâmetro pequeno em torno de 2,5 μm .

Os resultados apresentados, obtidos com os ensaios de

desgaste pelo método PEI, análise da superfície, microdureza e análise da porosidade, mostraram que as fritas Branca Zr e Transparente, juntamente com os aditivos Alumina e Silicato Zr são as composições com melhores características. Os ensaios posteriores serão realizados com estas composições.

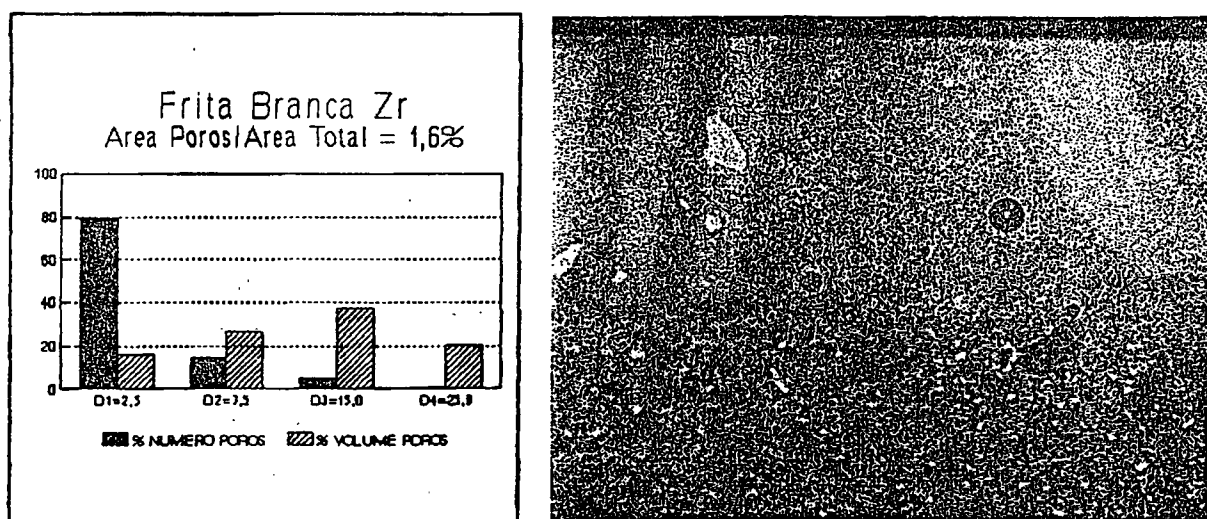
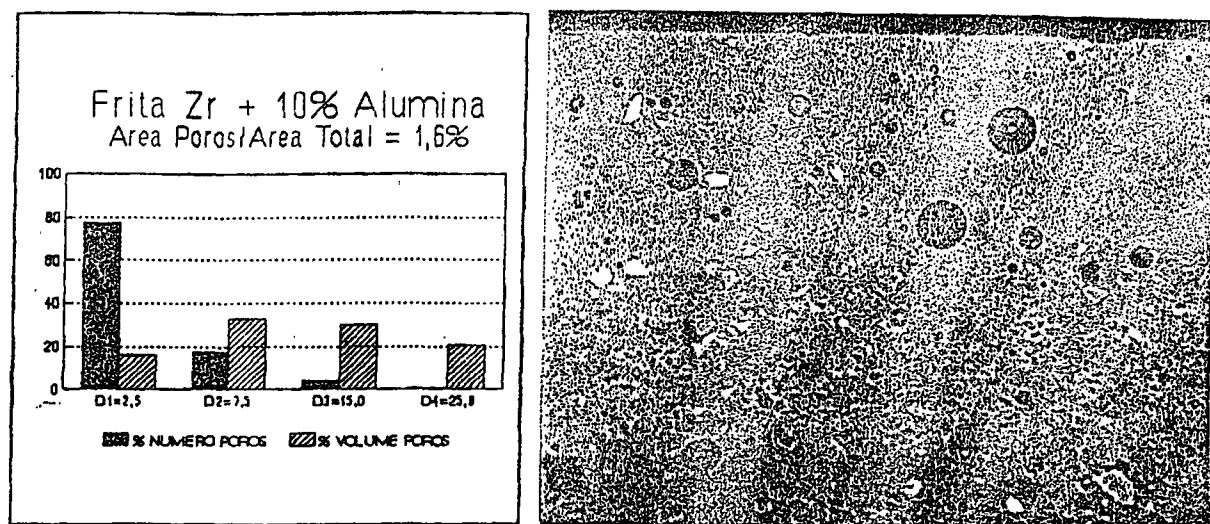
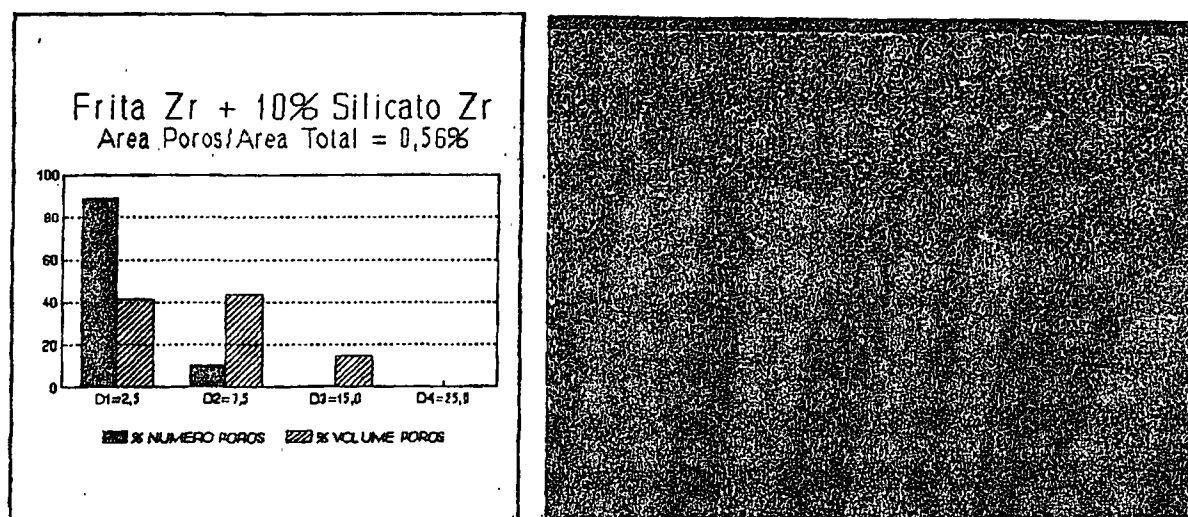


FIGURA 23 - Distribuição de tamanho de poros da frita Zr e micrografia obtida em microscópio ótico (MO) mostrando seu formato.



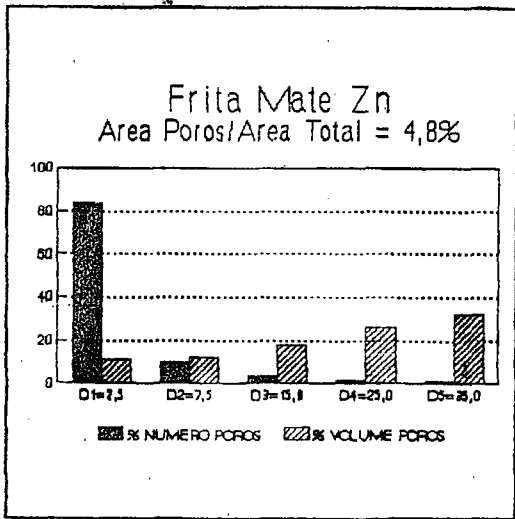
5 µm

FIGURA 24 - Distribuição de tamanho de poros da frita Zr + 10% Alumina e micrografia obtida em MO mostrando o formato dos poros.



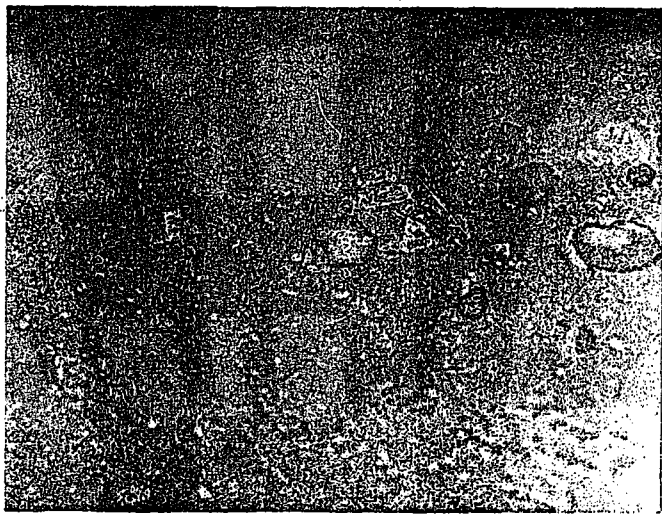
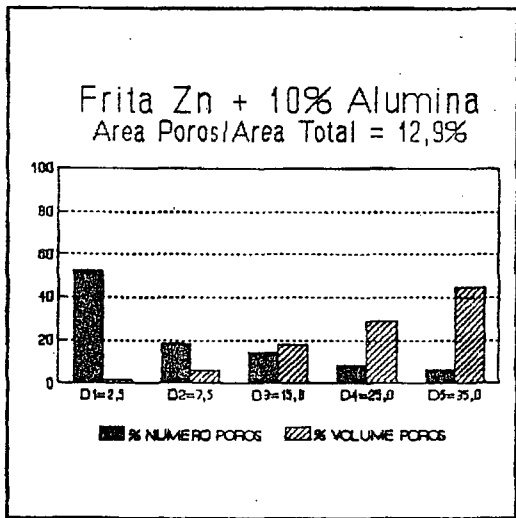
5 µm

FIGURA 25 - Distribuição do tamanho de poros da frita Zr + 10% Silicato Zr, com micrografia obtida em MO mostrando seu formato.



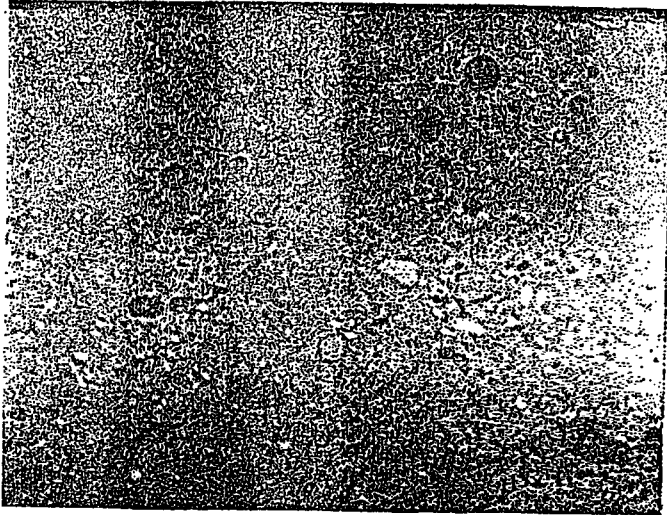
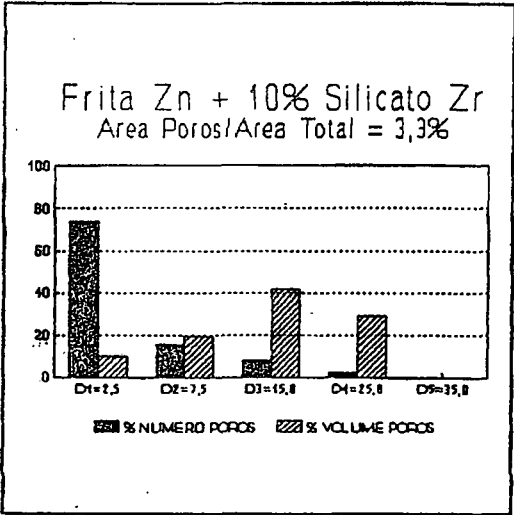
5 µm

FIGURA 26 - Distribuição do tamanho de poros da frita Mate Zn, com micrografia obtida em MO mostrando seu formato.



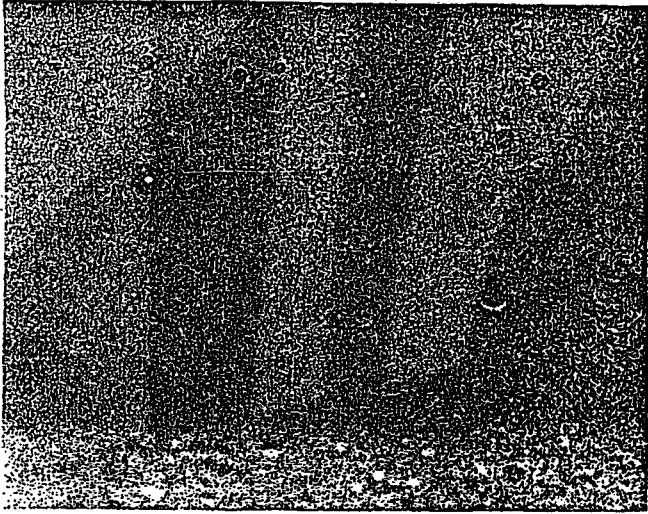
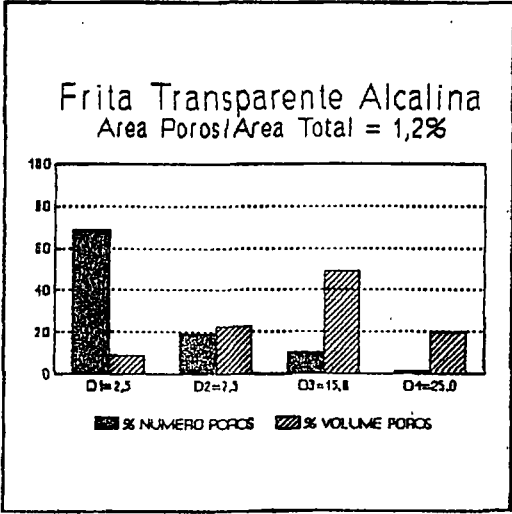
5 µm

FIGURA 27 - Distribuição do tamanho de poros da frita Mate Zn + 10% Alumina, com micrografia obtida em MO mostrando o formato irregular dos seus poros.



5 μm

FIGURA 28 - Distribuição de poros da frita Mate Zn + 10% Silicato Zr com micrografia obtida em MO mostrando seu formato.



5 μm

FIGURA 29 - Distribuição de poros da frita Transparente e micrografia obtida em MO mostrando o formato dos poros.

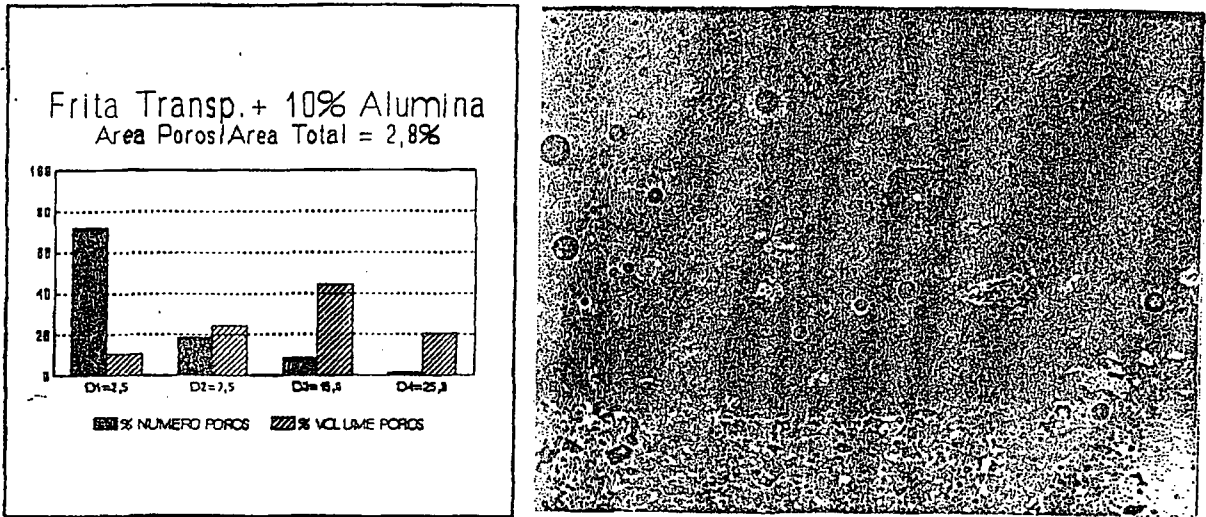


FIGURA 30 - Distribuição de poros da frita Transparente + 10% Alumina, com micrografia obtida em MO mostrando o formato dos poros.

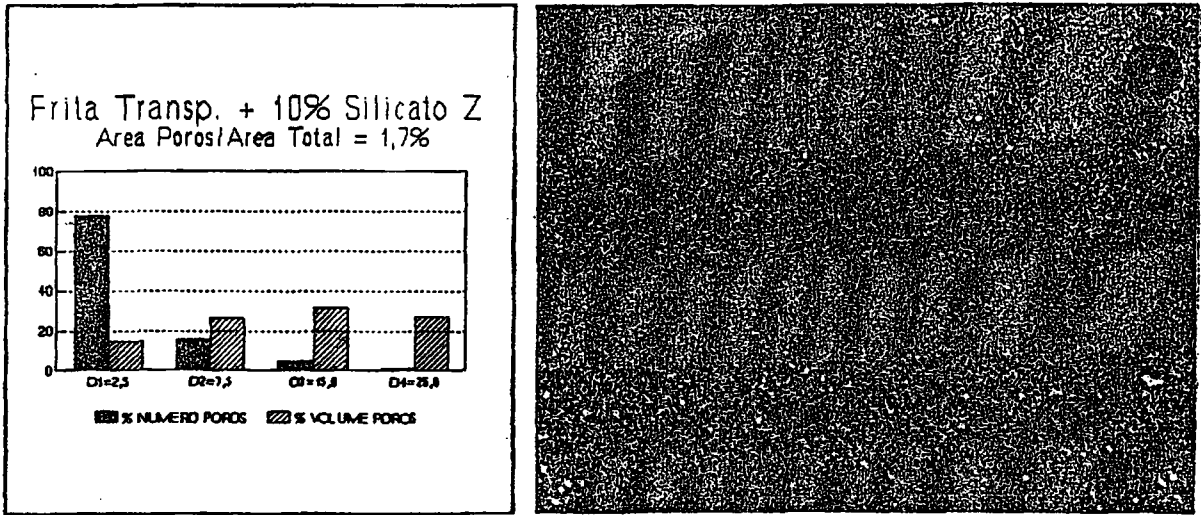
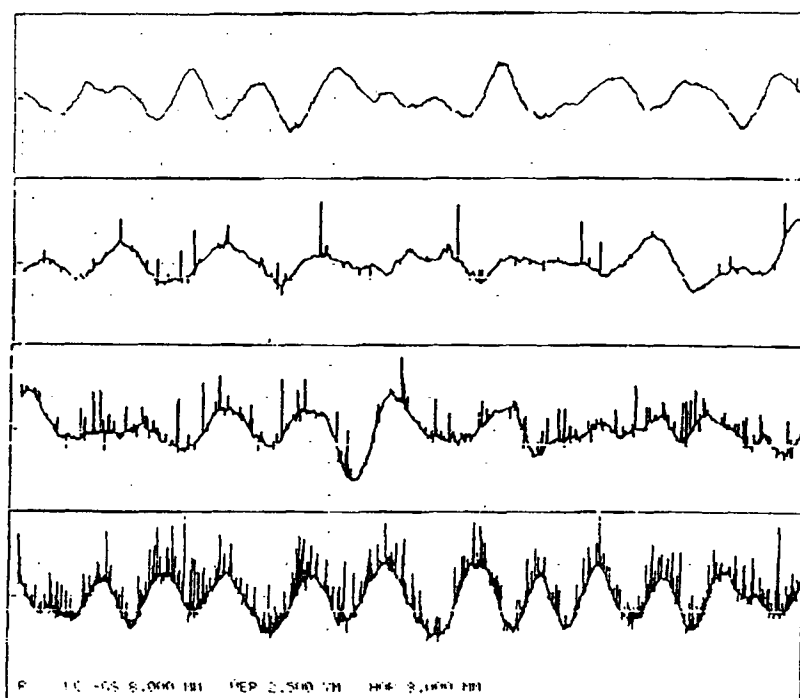


FIGURA 31 - Distribuição de poros da frita Transparente + 10% Silicato Zr, com micrografia obtida em MO mostrando o formato dos poros.

4.5 - ANÁLISE DA RUGOSIDADE:

A figura 32 mostra a evolução do perfil de rugosidade da frita Branca Zr à medida que a sua superfície foi abrasionada. Com as outras formulações, utilizou-se o mesmo tratamento do exemplo mostrado a seguir, sendo que os gráficos das curvas de Abbot e os gráficos para o cálculo do coeficiente C_p estão contidos no apêndice A.



$N = 0$
 $R_A = 0,79 \mu\text{m}$
 $R_T = 5,30 \mu\text{m}$

$N = 150$
 $R_A = 0,95 \mu\text{m}$
 $R_T = 9,87 \mu\text{m}$

$N = 600$
 $R_A = 1,31 \mu\text{m}$
 $R_T = 11,08 \mu\text{m}$

$N = 1500$
 $R_A = 1,91 \mu\text{m}$
 $R_T = 15,56 \mu\text{m}$

FIGURA 32 - Perfil de rugosidade da frita Branca Zr, para diferentes número de revoluções: $N = 0, 150, 600$ e 1500 .

O perfil de rugosidade do material sem ter sido desgastado -N=0- mostra a tendência natural da superfície para acomodar partículas abrasivas nos interstícios das suas saliências, ou, nas distâncias pico-vale. Verifica-se que à medida que o material foi abrasionado, - N=150, 600 e 1500 revoluções - este perfil tornou-se mais irregular, com valores crescentes de R_a e R_t .

A figura 33 mostra as curvas de Abbot para os diferentes níveis de revolução da frita Branca Zr.

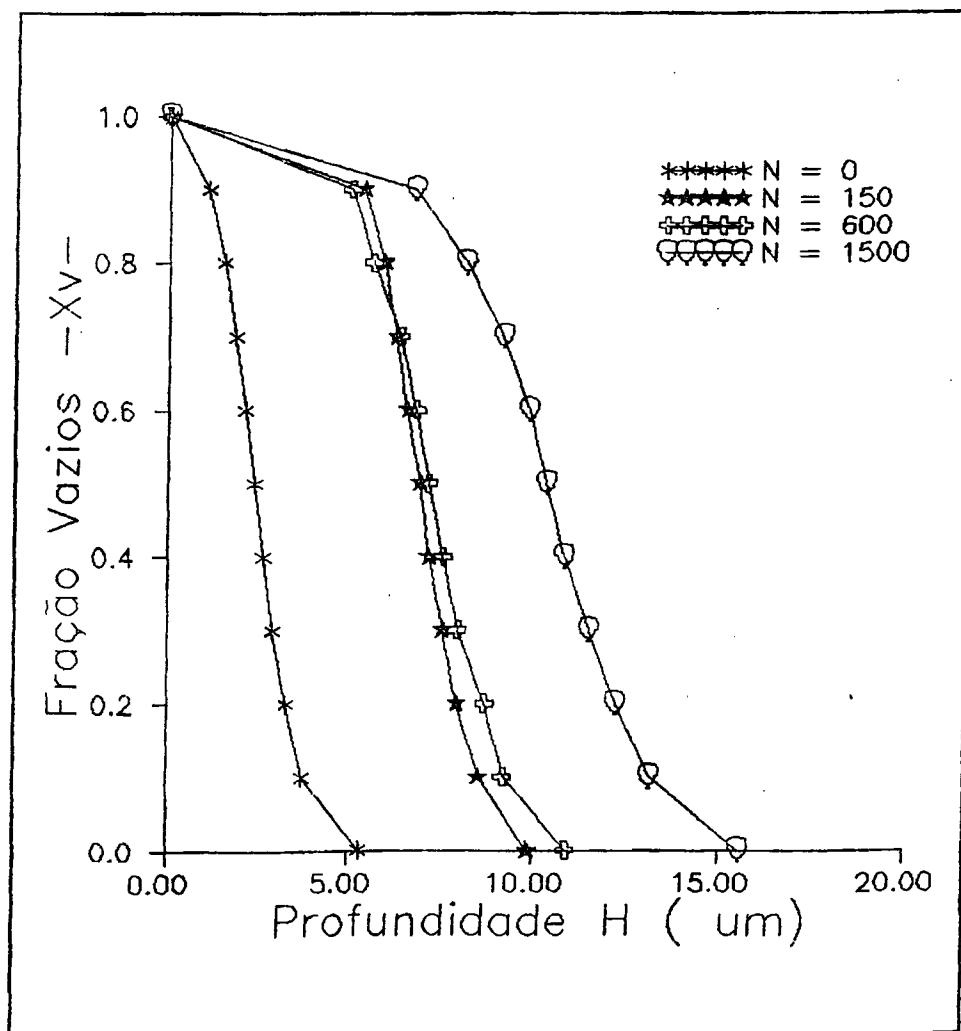


FIGURA 33 - Curvas de Abbot para N= 0, 150, 600 e 1500 da frita Zr.

Através do método de Simpson de integração de área, calculou-se a área sob cada uma das curvas, para diferentes número de revoluções, conforme os valores mostrados na tabela 11. A diferença entre o valor de um nível de desgaste e o valor do nível não desgastado " ΔA_H " está representado em função da altura desgastada "H" na figura 34.

TABELA 11 - Dado da área sob as curvas de Abbot.

No de Revoluções - N -	Valor da Área- A_H ($\mu\text{m.N} / \mu\text{m}^2$)	Diferença de Área(ΔA) _H ($\mu\text{m.N} / \mu\text{m}^2$)
N = 0	2,3364	0
N = 150	7,9740	5,6376
N = 600	8,6788	6,3424
N = 1500	11,4045	9,0681

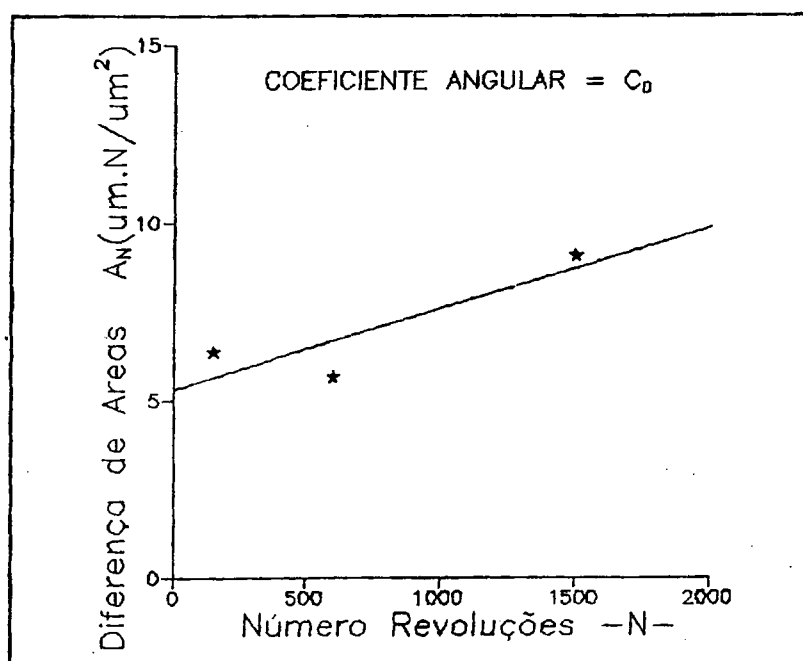


FIGURA 34 - Gráfico de $(\Delta A)_H$ em função da altura abrasionada -H-.

A tabela 12 apresenta o valor do coeficiente angular $-C_0-$ para o caso da figura 34, e, também, para as outras composições estudadas.

TABELA 12 - Dados do coeficiente de resistência ao desgaste $-C_p$:

Composições	C_p
Frita Branca Zr	222,2
Frita Zr + Alumina	243,9
Frita Zr + Silicato Zr	339,0
Frita Mate Zn	256,4
Frita Mate Zn+ Alumina	588,2
Frita Mate Zn + Silicato Zr	123,4
Frita Transparente	76,9
Frita Transp.+ Alumina	129,9
Frita Transp.+ Silicato Zr	126,6

Analisando a diferença das áreas ($N=1500 - N=0$) verifica-se que a frita transparente foi a que mais se desgastou, quando comparada com a Branca Zr e Mate Zn. Este fato pode ser visualizado mais claramente nos dados de C_p da tabela 12, onde a frita Transparente tem o menor valor. A adição de Alumina e Silicato Zr aumentou a resistência ao desgaste das fritas Branca Zr e Transparente, conforme verificado nos valores de C_p , os quais aumentaram significativamente. A Alumina provocou um efeito interessante na frita Mate Zn, pois a elevação da rugosidade aumentou o desgaste no início do processo, porém o alto valor do coeficiente de desgaste caracteriza a pequena perda de material ao longo do processo. O efeito do Silicato Zr na frita Mate Zn, no sentido de diminuir o C_p , não foi esperado e sequer compreendido.

A figura 34 mostra o desvio da linearidade dos resultados experimentais, o qual é mais acentuado para altos números de revoluções. Este fato se deve a metodologia adotada, a qual considera o processo de desgaste como linear, o que não é verificado na prática. O desgaste é mais intenso no início do processo, quando os picos mais salientes são arrancados com mais facilidade pelas partículas abrasivas, e mais ameno no fim, quando outros fatores, como a dureza e partículas de segunda fase, entram em questão.

4.6 - ANÁLISE DA VISCOSIDADE:

O estudo da viscosidade foi realizado com o intuito de melhor compreender os mecanismos de formação da microestrutura e sua relação com a resistência a abrasão, já que a temperatura de sinterização do esmalte foi definida previamente pelas condições operacionais. O método adotado de Vogel-Fulcher-Tammam utiliza os dados da curva dilatométrica, a qual está apresentada na figura 35, para a frita Branca Zr.

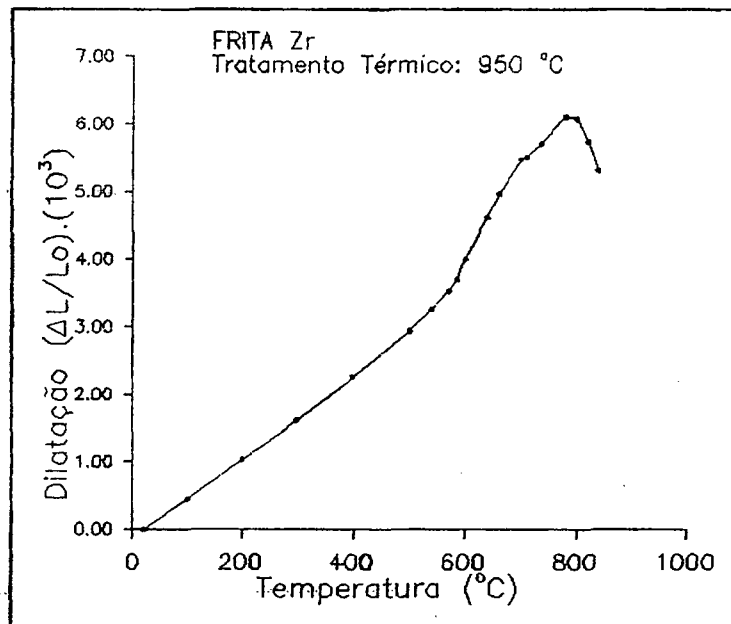


FIGURA 35 - Curva dilatométrica da Frita Branca Zr.

A curva dilatométrica mostra os pontos característicos "T_g" e "T_w". O primeiro ocorre quando a curva muda de inflexão, na temperatura de 535 °C, próximo da temperatura de transformação do quartzo, conforme esperado, e o segundo no ponto máximo da curva, na temperatura de 790 °C. A figura 36 mostra o comportamento do ângulo de contato em função da temperatura, para o botão de fusibilidade da frita Branca Zr. Verifica-se que a curva apresenta uma tendência do ângulo de contato diminuir com o aumento da

temperatura, fato este verificado para todas as composições estudadas.

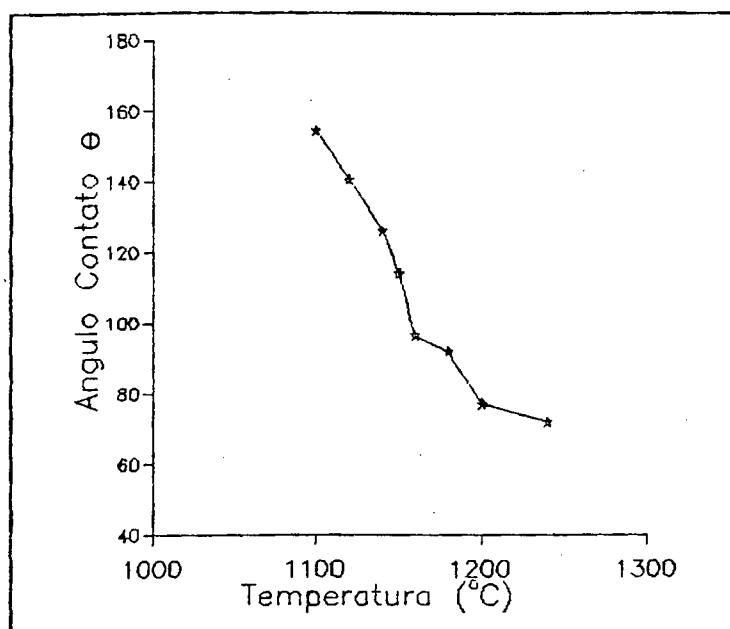


FIGURA 36 - Curva do ângulo de contato em função da temperatura.

Para todas as composições estudadas foram obtidos gráficos semelhantes aos apresentados nas figuras 35 e 36. Tais resultados experimentais podem ser encontrados no apêndice B. A tabela 13 apresenta um resumo destes resultados. "Tg" e "Tw" são obtidos nas curvas dilatométricas e "Tm", da curva do ângulo de contato, quando este é 90 °.

TABELA 13 - Dados de "Tg", "Tw" e "Tm":

FORMULAÇÕES	"Tg" (°C)	"Tw" (°C)	"Tm" (°C)
FRITA BRANCA ZR	535	790	1180
FRITA ZR + 10% ALUMINA	450	760	1220
FRITA ZR + 10% SILICATO ZR	435	840	1185
FRITA TRANSPARENTE	580	810	1217
FRITA TRANSP.+ 10% ALUMINA	547	1060	1205
FRITA TRANSP.+ 10% SIL. ZR	607	800	1174

Os dados da tabela 13 foram substituídos nas equações 13, 14, 15 e posteriormente na 12 para a obtenção das seguintes relações entre viscosidade " η ", em poise, e temperatura "T", em °C:

- Frita Zr:

$$\log \eta = 36,9 + 58968,8/(T - 3004,4) \quad (16)$$

- Frita Zr + 10% Alumina:

$$\log \eta = 34,1 + 56574,8/(T - 3135,1) \quad (17)$$

- Frita Zr +10% Silicato Zr:

$$\log \eta = 18,9 + 7512,4/(T - 1708,3) \quad (18)$$

- Frita Transparente:

$$\log \eta = 62,3 + 214627,8/(T - 4933,4) \quad (19)$$

- Frita Transp.+ 10% Alumina:

$$\log \eta = 14,4 + 1126,7/(T - 1328,6) \quad (20)$$

- Frita Transp.+ 10% Silicato Zr:

$$\log \eta = 134,4 + 1057428,2/(T - 9318,7) \quad (21)$$

Os gráficos das figuras 37 e 38 mostram o comportamento das funções acima:

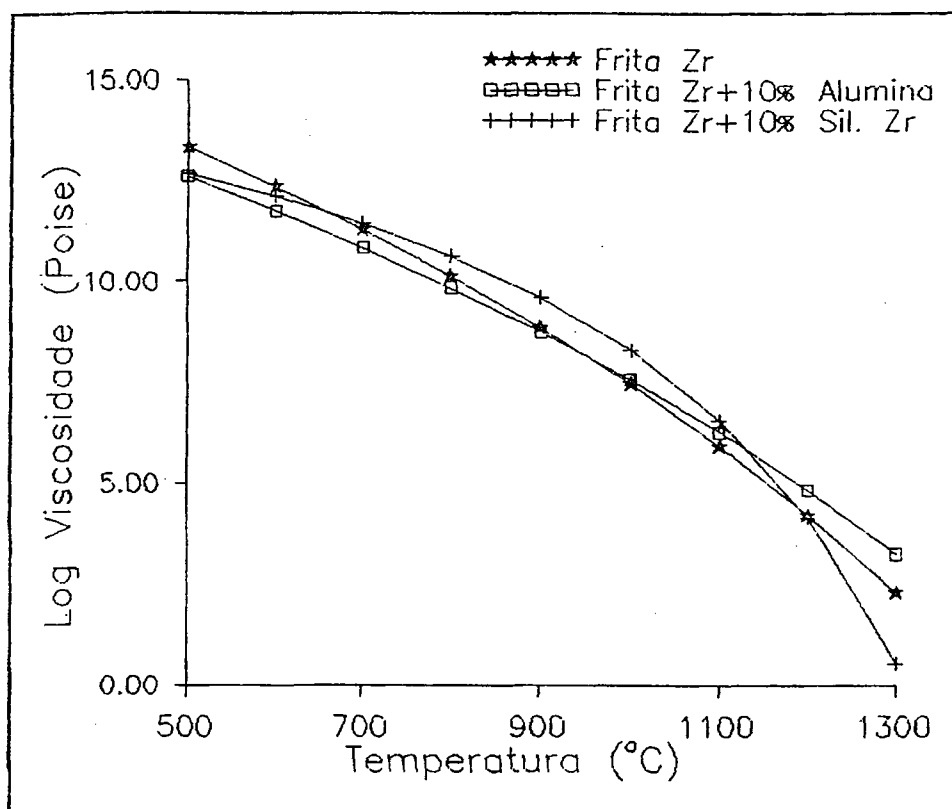


FIGURA 37 - Curvas de viscosidade vs. temperatura para a Frita Zr, Frita Zr + 10% Alumina e Frita Zr + 10% Silicato Zr.

A figura 37 mostra a influência da Alumina e Silicato Zr na viscosidade da frita Zr. Observa-se que, com o aumento da temperatura, estes endurecedores aumentam a viscosidade da frita Zr. Para cada composição isto ocorre a partir da temperatura de amolecimento "Tw", onde já existe fase vítrea viscosa. Verifica-se um leve aumento de viscosidade, quando da adição de Silicato Zr, numa temperatura inferior àquela observada quando da adição de Alumina. A dissolução parcial das partículas de Alumina na matriz vítrea produz uma diminuição da mobilidade da fase vítrea, devido a formação de grupos tetraédricos, AlO_3 , que participam como formadores de retículo. Este fenômeno é observado pelo aumento de viscosidade.

Considerando o intervalo de viscosidade ideal para trabalho como os valores de $\log \eta$ entre 2,5 e 4,3 [8], as composições analisadas através da figura 37 devem apresentar seus melhores resultados quando processadas nas seguintes faixas de temperatura:

- Frita Opaca Zr: 1180 a 1300 °C
- Frita Zr + 10% Alumina: acima de 1230 °C
- Frita Zr + 10% Silicato Zr: 1180 a 1260 °C

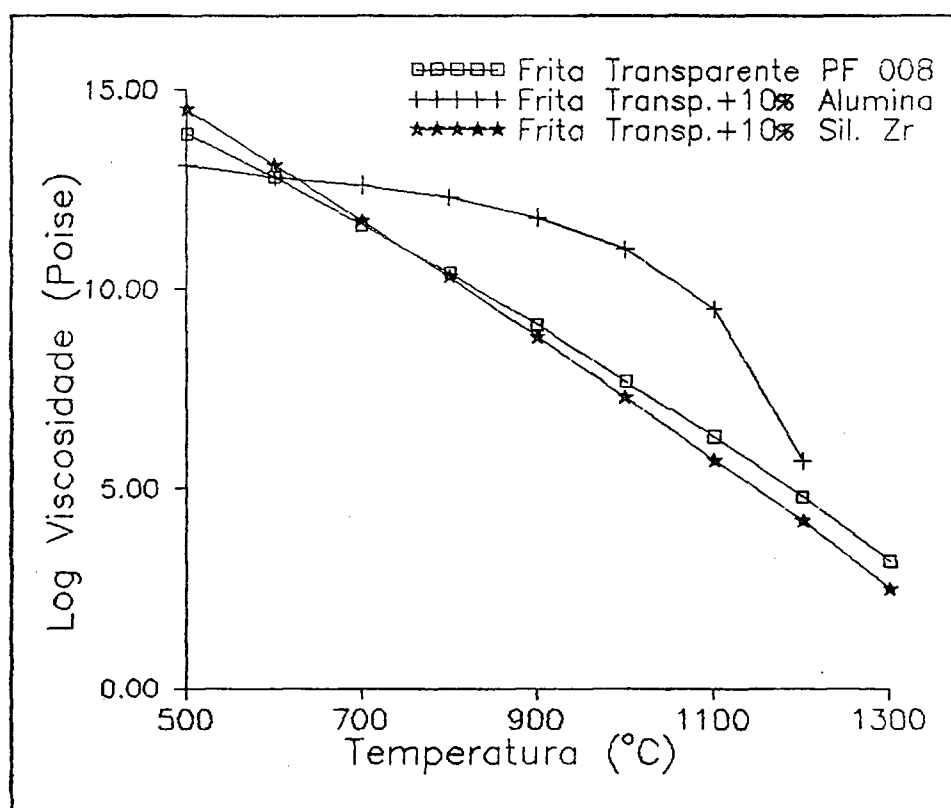


FIGURA 38 - Curvas de viscosidade vs. temperatura para a Frita Transparente, Frita Transp.+ 10% Alumina e Frita Transp.+ 10% Silicato Zr.

A figura 38 mostra que a frita Transparente e a frita Transp.+ 10% Silicato Zr possuem comportamento similares em função da temperatura, com uma curva de tendência linear. Já a Alumina produz um efeito bastante enérgico no aumento da viscosidade,

devido a dissolução parcial das suas partículas. Esta dissolução é responsável pela diminuição da mobilidade da fase vítrea através do rearranjo estrutural da matriz, com formação de grupos AlO_3 , os quais são formadores de retículo. Além disso, as partículas não dissolvidas funcionam como impedimento mecânico à movimentação da fase vítrea.

Na frita Transparente este efeito de aumento de viscosidade é mais acentuado do que na frita Zr em função da ausência de partículas de segunda fase na matriz vítrea. Conforme verificado na literatura [3], as primeiras adições são as mais eficazes no sentido de mudanças estruturais. Ou seja, na frita Zr o mecanismo principal de aumento de viscosidade é o impedimento mecânico, enquanto que na frita Transparente dois mecanismos agem juntos, o impedimento mecânico e o rearranjo estrutural pela dissolução parcial.

Através da figura 38 é possível determinar o intervalo ótimo de temperatura de processo, de modo que a viscosidade se situe dentro do intervalo ideal de trabalho:

- Frita Transparente: acima de 1225 °C
- Frita Transparente + 10% Alumina: acima de 1230 °C
- Frita Transparente + 10% Silicato Zr: 1180 a 1300 °C

4.7 - ANÁLISE EM MICROSCOPIA ELETRÔNICA:

A figura 39(a) e (b) apresenta a micrografia obtida em MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura), da frita Branca Zr. Observa-se que, além da matriz, aparecem regiões ricas em pequenas agulhas e algumas partículas claras poliédricas. Os espectrogramas das 3 regiões estão apresentados nas figuras 40, 41 e 42, respectivamente, com a análise química obtida no EDX. Esta análise permite verificar que as partículas claras são basicamente Silicato Zr que permaneceram insolúveis durante a sinterização, dissolvendo apenas seus cantos vivos. Esta dissolução ocorreu, provavelmente, na temperatura de 900 a 1100 °C. As agulhas, as quais também são ricas

em Silicato Zr, estão finamente distribuídas ao longo de toda a matriz e circundam os poros de forma diametral. Estas agulhas são um produto dos compostos de Zr que se dissolveram durante a fusão da frita e cristalizaram, durante a etapa de resfriamento do ciclo térmico, na forma de finas agulhas ricas em Silicato de Zircônio. Esta frita obedece o modelo indicado na literatura como ideal para obter esmaltes opacos, pois contém os dois mecanismos básicos que são a solubilização de compostos de Zr durante a fritagem, com posterior cristalização, e a presença de partículas não solubilizadas de Silicato Zr na matriz vítrea. Experiências anteriores mostram que o primeiro mecanismo, o de solubilizar compostos de Zr durante a fritagem em temperaturas de 1400-1500 °C, é o mais eficiente [23].

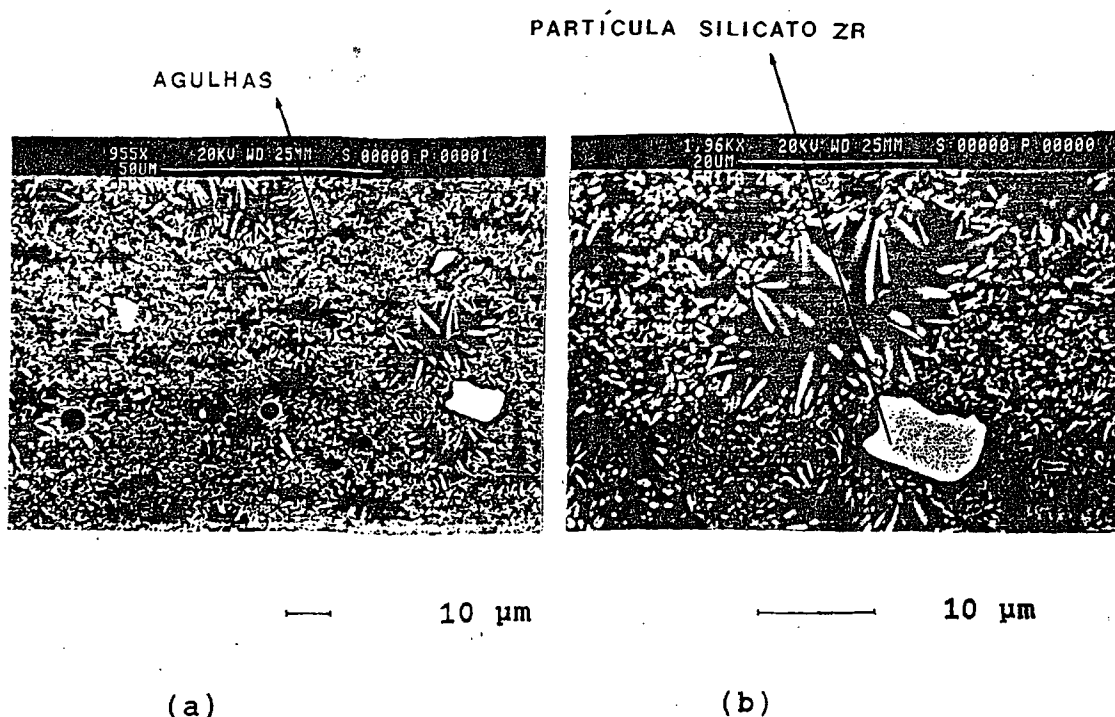
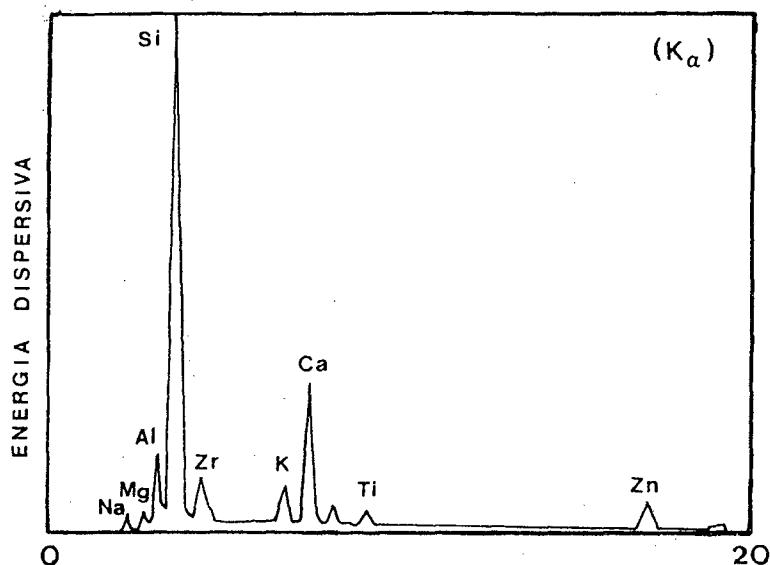
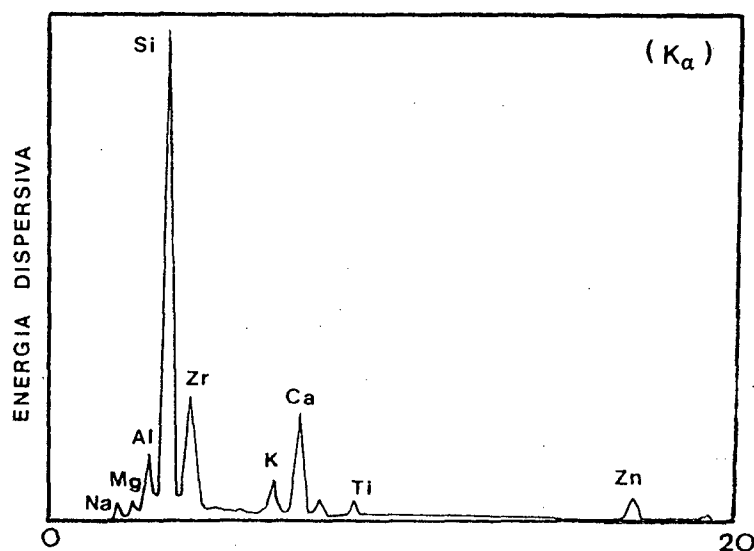


FIGURA 39 - Micrografia da frita Branca Zr, em MEV.



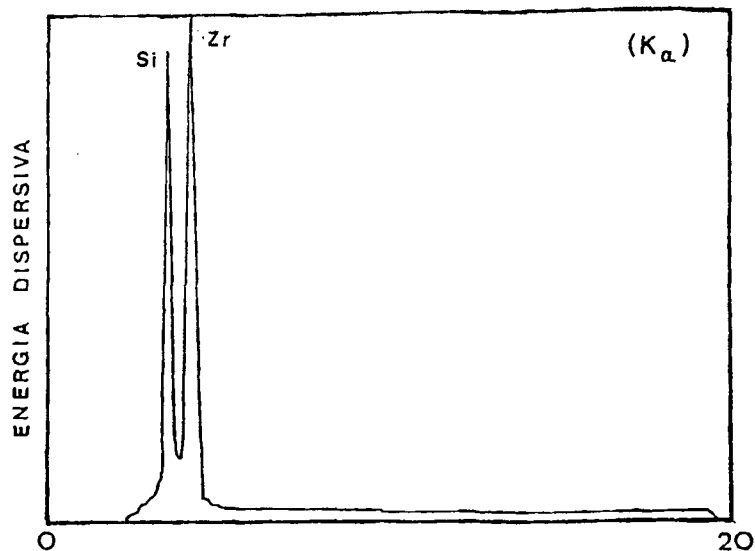
Elemento	%
Mg K	1,9
Al K	6,7
Si K	48,4
Zr K	3,7
K K	4,3
Ca K	15,8
Ti K	2,5
Zn K	16,6

FIGURA 40 - Espectrograma da matriz da frita Branca Zr, com análise química por EDX.



Elemento	%
Mg K	1,6
Al K	4,8
Si K	41,1
Zr K	25,1
K K	3,4
Ca K	11,7
Ti K	1,8
Zn K	10,5

FIGURA 41 - Espectrograma da região rica em agulhas da frita Branca Zr, com análise química por EDX.



64

Elemento	%
Si K	21,4
Zr L	77,1
Zn K	1,4

FIGURA 42 - Espectrograma das partículas claras observadas na frita Branca Zr, com análise química por EDX.

A micrografia da frita Zr + 10% Alumina está apresentada na figura 43 (a) e (b). As regiões identificadas são a matriz, as partículas claras, as partículas escuras e a região rica em agulhas. Os espectrogramas destas regiões estão apresentados nas figuras 44, 45 e 46, respetivamente, com suas análises. Tem-se um quadro semelhante ao anterior, com as partículas claras e as regiões ricas em agulhas, mas neste caso aparecem também partículas escuras, as quais são basicamente Alumina não dissolvida durante o ciclo térmico. Observa-se que a matriz apresentou enriquecimento em Alumina, o que demonstra que houve dissolução apenas dos cantos vivos destas partículas na matriz e que estas partículas são de tamanho superior às de Silicato Zr.

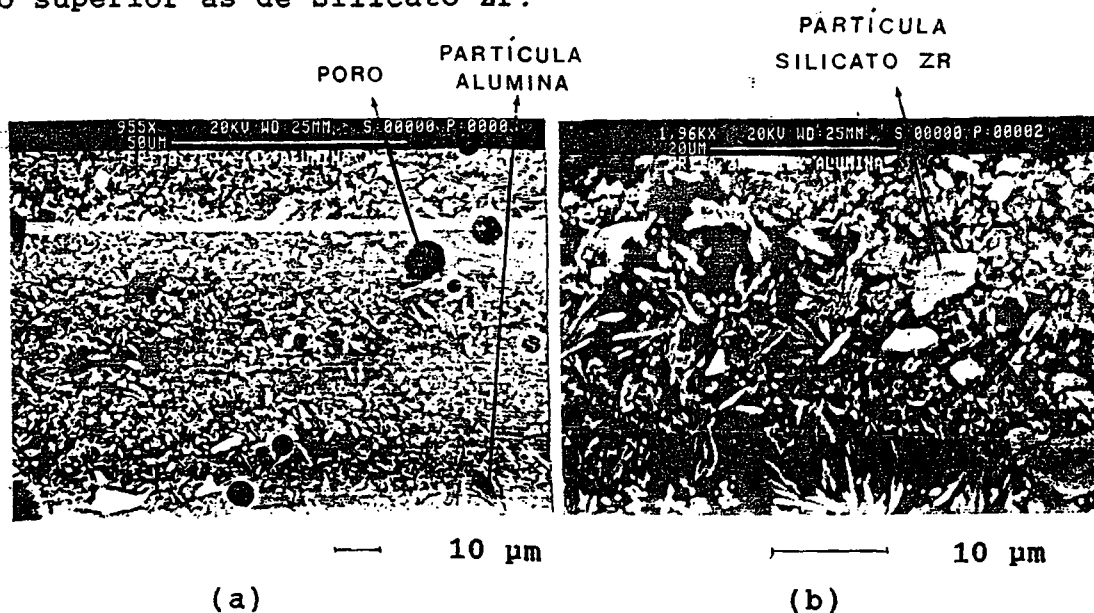
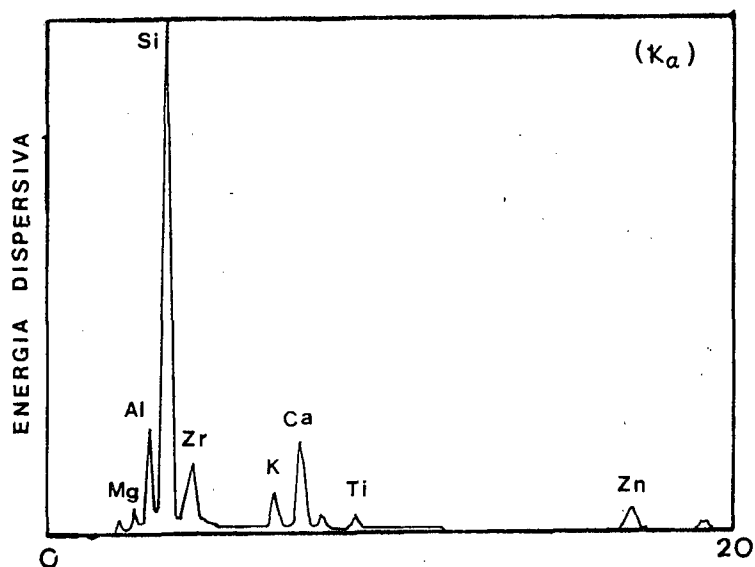
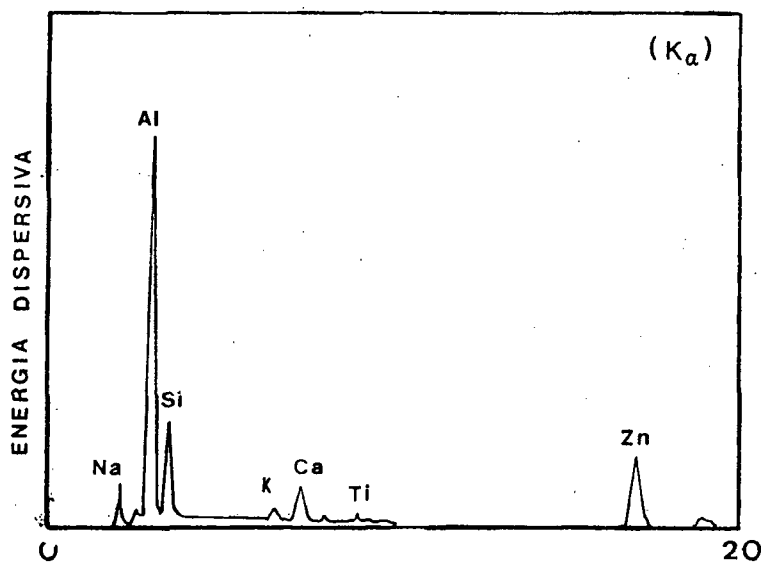


FIGURA 43 - Micrografia da Frita Zr + 10% Alumina, obtida em MEV.



Elemento	%
Zn K	12,7
Ti K	2,3
Ca K	12,1
K K	4,8
Zr L	8,1
Al K	9,9
Mg K	1,7
Si K	48,3

FIGURA 44 - Espectrograma da matriz da Frita Zr + 10% Alumina, com análise química por EDX.



Elemento	%
Zn K	38,0
Ti K	0,8
Ca K	3,9
K K	0,7
Al K	43,4
Mg K	2,4
Si K	10,6

FIGURA 45 - Espectrograma das partículas escuras observadas na Frita Zr + 10% Alumina, com análise química por EDX.

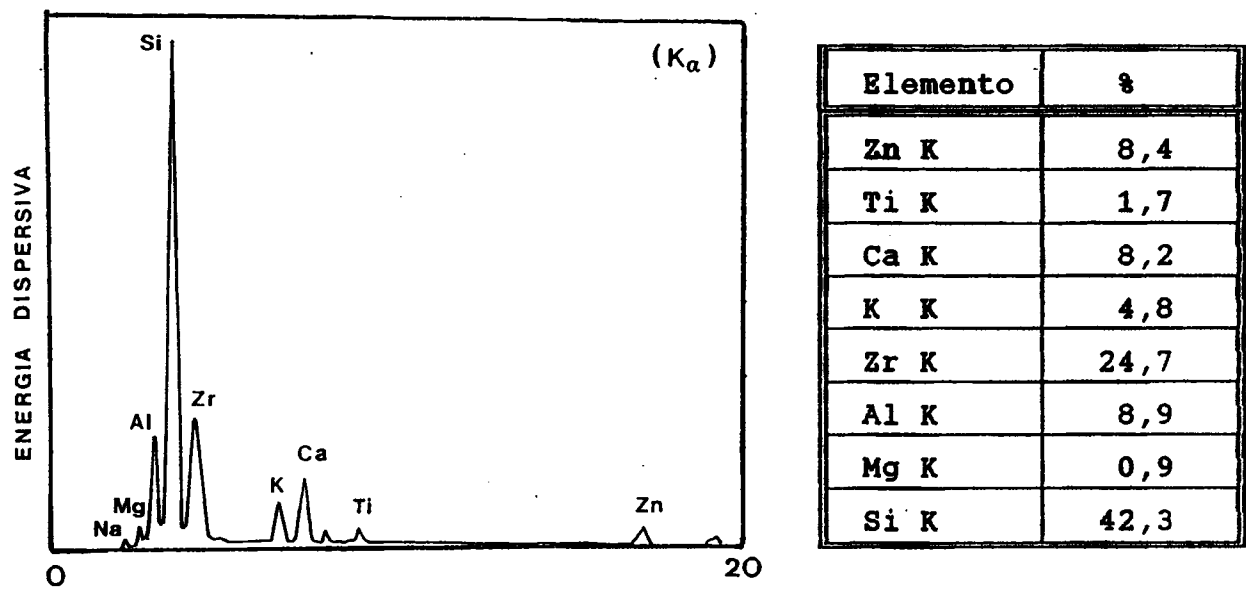


FIGURA 46 - Espectrograma da região rica em agulhas observada na Frita Zr + 10% Alumina, com análise química por EDX.

A figura 47 mostra a micrografia da Frita Zr + 10% Silicato Zr. Observa-se nesta figura a presença de poros, da matriz vítrea e de uma segunda fase que está distribuída finamente na forma de agulhas e na forma de partículas maiores. Este quadro se assemelha ao encontrado na figura 39, apenas com maior quantidade da segunda fase na forma de partículas, as quais foram adicionadas na Frita Zr através do Zircobit (Silicato de Zircônio).

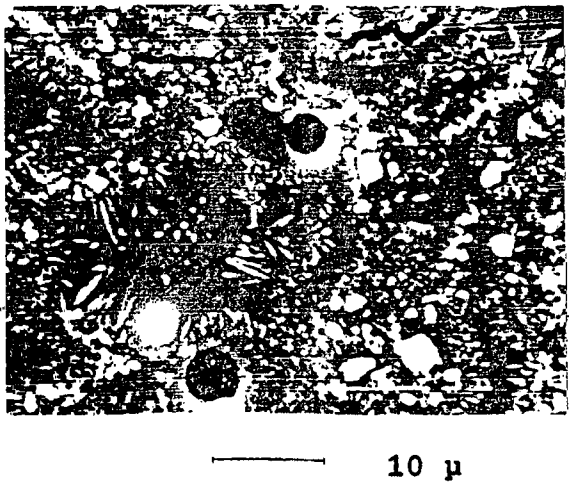


FIGURA 47 - Micrografia da Frita Zr + 10% Silicato Zr, obtida em MEV.

A figura 48 (a) e (b) mostra a micrografia da Frita Transparente + 10% Alumina, obtida em MEV. As superfícies transversais do esmalte foram submetidas a um ataque ácido (HF 0,5%). Identifica-se nesta figura a região da matriz, os poros e partículas. Neste tipo de tratamento químico dado à superfície, a matriz vítrea, a qual é formada por sílica, reage preferencialmente por causa dos cátions Ca, Mg, K e Na, os quais fazem parte da sua composição, conforme pode ser verificado na tabela 2. A região dos poros também apresenta reação devido a maior área de contato com o reagente. Pode-se verificar que as partículas de Alumina, as quais não se dissolveram durante a sinterização, se mantiveram indiferentes ao ataque químico, fato este que tornou possível a sua identificação.

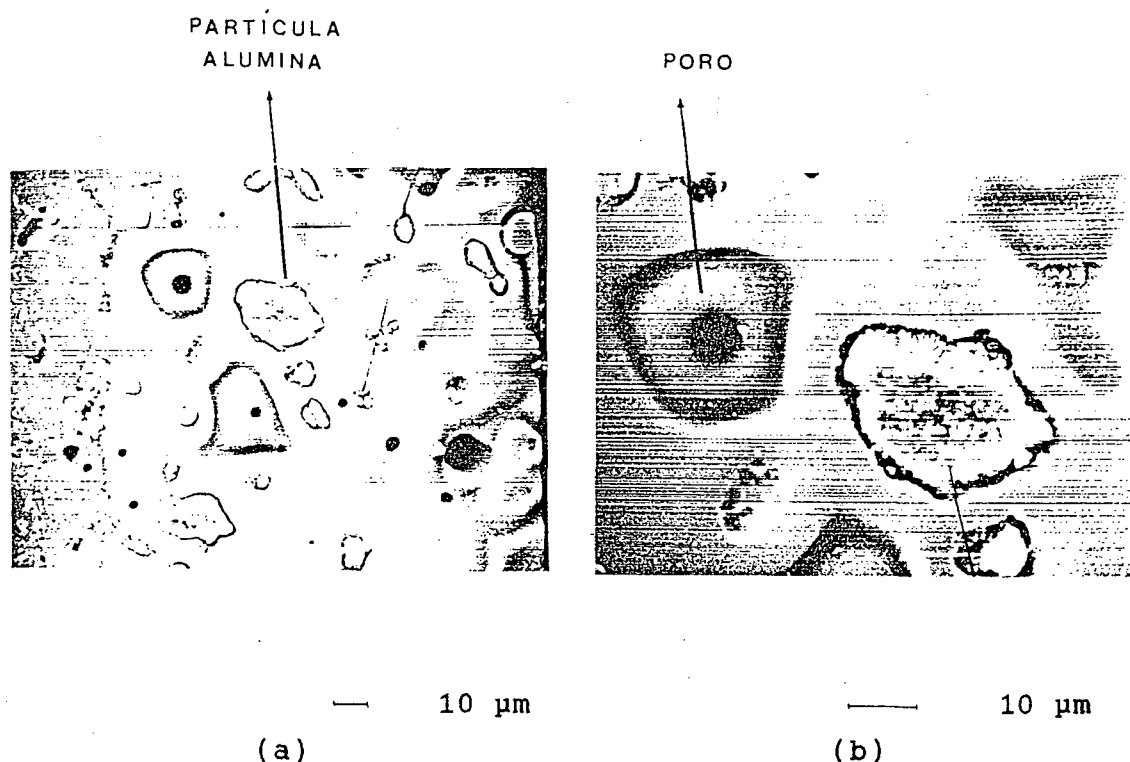


FIGURA 48 - Micrografia da Frita Transparente + 10% Alumina, obtida em MEV, após ataque químico da superfície (HF 0,5%).



— 10 μ m

FIGURA 49 - Micrografia da Frita Transparente + 10% Silicato Zr, obtida em MEV.

A figura 49 mostra a micrografia da Frita Transparente + 10% Silicato Zr, obtida em MEV. As regiões identificadas são a matriz, as partículas de Silicato Zr e os poros. Quando comparada com a micrografia da Frita Zr + 10% Silicato Zr, da figura 47, observa-se uma menor fração volumétrica da segunda fase. A Frita Transparente apresenta condições para uma maior solubilização das partículas de Silicato de Zircônio adicionadas, pois, segundo sua análise química apresentada na tabela 2, não apresenta saturação de Zircônio. Esta provável solubilização seria a responsável pelo tamanho de partícula remanescente menor do que quando da adição de Silicato de Zircônio à frita Opaca.

4.8 - DISCUSSÕES:

Este item tem o objetivo de integrar as várias discussões e análises realizadas anteriormente de forma individual. Estas análises foram as responsáveis pelo abandono das composições com pior performance e consequente prosseguimento do trabalho de modo a caracterizar mais profundamente um menor número de composições.

As composições nº 1, 6 e 11, ou seja, as fritas Opaca, Mate e Transparente foram as composições básicas de estudo. Dentre elas a frita Mate Zn apresentou os piores resultados em termos de porosidade (4,8%), enquanto que as fritas Opaca e Transparente tiveram porosidade residual de 1,6 e 1,2%, respectivamente.

Dentre os endurecedores adicionados a cada uma das fritas (Alumina, Silicato de Zircônio, Quartzo e Wollastonita), o Quartzo e a Wollastonita foram eliminados do estudo após o ensaio de análise de superfície e resistência a abrasão. Verificou-se que eles não tem efeito constante no sentido de aumentar a resistência a abrasão, mas introduzem "pin holes" e furos na camada de esmalte. O fato da Wollastonita introduzir defeitos na superfície é consistente com a literatura, quanto aos gases gerados pela sua decomposição durante a queima [3].

Os endurecedores Alumina e Silicato de Zircônio apresentaram resultados melhores que o Quartzo e a Wollastonita, quando analisados os ensaios de resistência a abrasão, análise de superfície e porosidade residual. A Alumina e o Silicato de Zircônio tem ação mais eficiente no aumento de resistência a abrasão, conservando a porosidade em níveis inferiores.

O Silicato de Zircônio, quando adicionado à frita Opaca e Transparente, mostrou um decréscimo da porosidade residual. A análise das micrografias das figuras 39, 47 e 49 auxilia o entendimento deste fato. A figura 47 mostra a microestrutura da frita Opaca onde se verifica a presença de agulhas de Silicato de Zircônio com 5 µm de comprimento, finamente dispersas na matriz. Como estas agulhas são um produto da saturação da matriz submetida ao resfriamento rápido do ciclo térmico industrial, quando adicionado 10% de Silicato de Zircônio, o nível de saturação da

matriz aumentou e o resultado foi uma maior quantidade de agulhas. É evidenciado na figura 47 que as partículas adicionadas de Silicato de Zircônio não se dissolveram totalmente, dissolvendo apenas os seus cantos vivos.

A provável relação existente entre as finas agulhas de Silicato de Zircônio e o baixo valor de porosidade pode estar na forma como as agulhas se localizaram diametralmente ao redor dos poros, as quais funcionariam como empecilho mecânico, evitando seu crescimento.

A microestrutura apresentada na figura 49, da frita Transparente + 10% Silicato Zircônio, mostrou uma segunda fase finamente dispersa na matriz vítrea. Neste caso, a segunda fase é composta pelas partículas adicionadas de Silicato de Zircônio, as quais podem ser as prováveis responsáveis pelo impedimento do crescimento dos poros.

A análise das curvas de viscosidade apresentadas na figura 37, das composições com a frita Zr, mostrou um comportamento das três curvas próximos entre si, situando-se dentro da faixa de temperatura de queima adequada. Ou seja, a introdução dos endurecedores não apresentou aumento de viscosidade suficiente para impedir a movimentação e saída de bolhas, fato este comprovado nos gráficos de porosidade.

A frita Transparente apresentou como características positivas uma alta temperatura de amolecimento, baixa porosidade e um comportamento de viscosidade bastante estável. A figura 38 mostra que esta frita apresenta um valor de viscosidade ligeiramente alto para a temperatura de queima utilizada.

Os dois desenvolvimentos, em termos de metodologia, possibilitaram caracterizar as formulações através de ensaios mais elaborados.

O primeiro foi uma adaptação ao método PEI, orientado pela norma EN 154. Verificou-se que este método de desgaste tem seu aspecto positivo no sentido da facilidade da condução dos ensaios e da repetibilidade dos resultados. Porém, no que diz respeito à avaliação e classificação destes resultados, este método é bastante subjetivo e sujeito a erros. Seria necessário um estudo para uma complementação na parte de avaliação dos resultados, o qual deve

ser baseado na quantificação do desgaste em função do número de revoluções.

Neste sentido, a utilização do rugosímetro mostrou-se interessante, devido a sua repetibilidade nas análises superficiais e obtenção das curvas de Abbot. Mas é necessário considerar as duas aproximações feitas neste trabalho com o objetivo de gerar um coeficiente de desgaste capaz de comparar diferentes superfícies. A primeira aproximação foi a linearização do processo de desgaste, fato que não se verifica na realidade. E a segunda foi considerar esta linearidade justamente nos primeiros níveis de revolução, onde se verifica maiores mudanças nas taxas de desgaste. O " C_p " não deve ser analisado isoladamente, mas juntamente com as curvas suporte de Abbot.

Quanto ao cálculo da viscosidade, a partir do método de Vogel-Fulcher-Tammam, verificou-se uma repetibilidade nos ensaios e a facilidade do acompanhamento da sinterização do corpo de prova. É necessário manter os parâmetros do ensaio constantes, ou seja, taxas de aquecimento e resfriamento e superfícies-suporte para a leitura do ângulo de contato, pois os resultados são comparativos.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES:

- Observa-se que a frita Branca Zr apresenta um comportamento de resistência a abrasão superior às fritas Transparente Alcalina e Mate Zn. A micrografia obtida em MEV mostrou agulhas ricas em Silicato Zr finamente dispersas na matriz, obtidas durante o processo de resfriamento, as quais são as prováveis responsáveis pela alta resistência a abrasão.

- A alta porosidade da frita Mate Zn é a responsável pela sua baixa resistência a abrasão.

- A análise conjunta do ensaio PEI e do rugosímetro mostra que a adição de endurecedores como Alumina e Silicato de Zr aumenta a resistência a abrasão das fritas Opaca Zr e Transparente.

- É observado que a adição de Silicato Zr apresenta melhores resultados que a adição de Alumina, com relação a porosidade. O tamanho das partículas de Silicato Zr utilizado apresenta bons resultados no sentido de melhorar a resistência a abrasão da matriz vítrea e não ocasionar aumento dos poros.

- Verifica-se que, a adição de Alumina à frita Transparente, aumenta a porosidade do esmalte. Além disso, a pequena dissolução dos cantos vivos das suas partículas aumenta a viscosidade da fase viscosa dificultando a saída de gases, gerando consequente aumento do tamanho e do volume dos poros.

- Comprova-se que o ensaio de microdureza Vickers não é ideal para fixar diferenças entre a resistência superficial dos diversos esmaltes cerâmicos.

- O ensaio de abrasão segundo método PEI simula apenas o desgaste abrasivo entre três corpos, não considerando outras formas de desgaste. Este ensaio não quantifica o desgaste ocorrido entre diferentes superfícies esmaltadas ou na mesma superfície ao longo

do processo abrasivo.

- O método de Vogel-Fulcher-Tammam se mostra eficaz para verificar o comportamento da viscosidade em função da temperatura dos diversos esmaltes, no sentido de comparar estes esmaltes entre si. Esta comparação é válida desde que os parâmetros do ensaio se mantenham constantes.

Este trabalho pode ser continuado com o objetivo de melhor entender os fenômenos envolvidos e aprimorar os métodos de caracterização de materiais cerâmicos. Como sugestões de tópicos para estudo, tem-se:

- Especificar faixas granulométricas dos aditivos endurecedores que tem melhor desempenho, como a Alumina e o Silicato Zr, e verificar seu comportamento no aumento de resistência ao desgaste.

- Verificar a influência de diferentes taxas de resfriamento no ciclo térmico, no sentido de favorecer a formação de microcristais na matriz vítrea.

- Estudar diferentes percentuais de adição de Alumina e Silicato Zr em fritas saturadas e não saturadas de Zr.

- Pesquisar novos métodos de quantificação de desgaste, tornando possível a comparação de diferentes materiais desgastados sobre as mesmas condições.

- Estudar o comportamento da tensão superficial paralelamente ao da viscosidade nos esmaltes no decorrer da sinterização. O fator de fluxo (tensão superficial/log viscosidade) é uma função do processo térmico, e não somente da composição, e determina a formação e eliminação de bolhas.

APENDICE A.

Os resultados dos ensaios de rugosidade, através das curvas de Abbot, para os vários níveis de desgaste nas superfícies estudadas estão apresentadas a seguir:

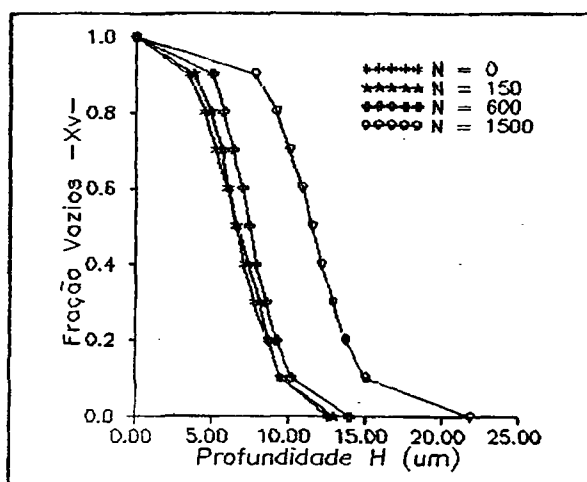


FIGURA A.1 - Curva de Abbot da Frita Zr + 10% Alumina, para $N = 0$, 150, 600 e 1500.

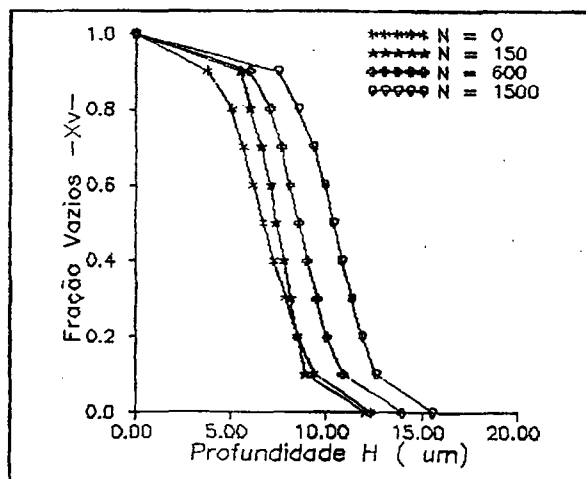


FIGURA A.2 - Curva de Abbot da Frita Zr + 10% Silicato Zr, para $N = 0, 150, 600$ e 1500.

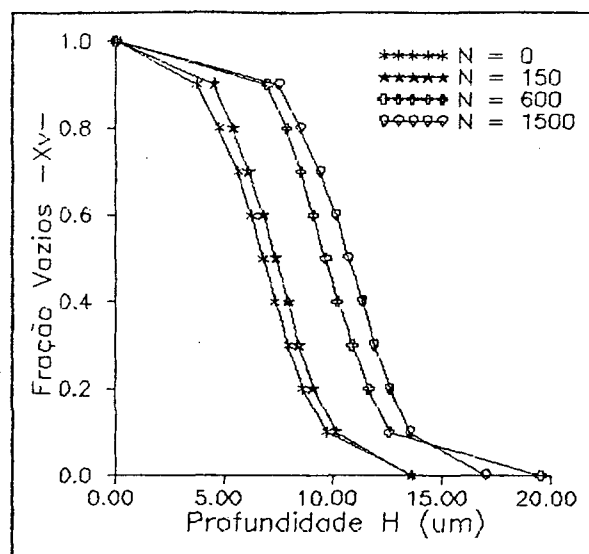


FIGURA A.3 - Curva de Abbot para a Frita Mate Zn, para $N = 0$, 150, 600 e 1500.

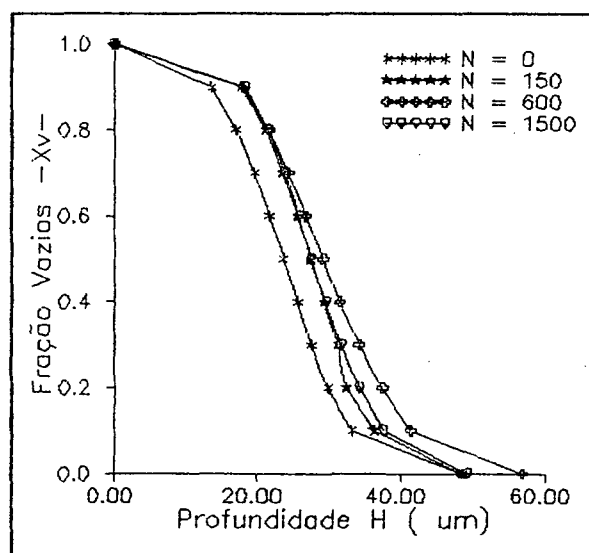


FIGURA A.4 - Curva de Abbot para Frita Mate + 10% Alumina, para $N = 0$, 150, 600 e 1500.

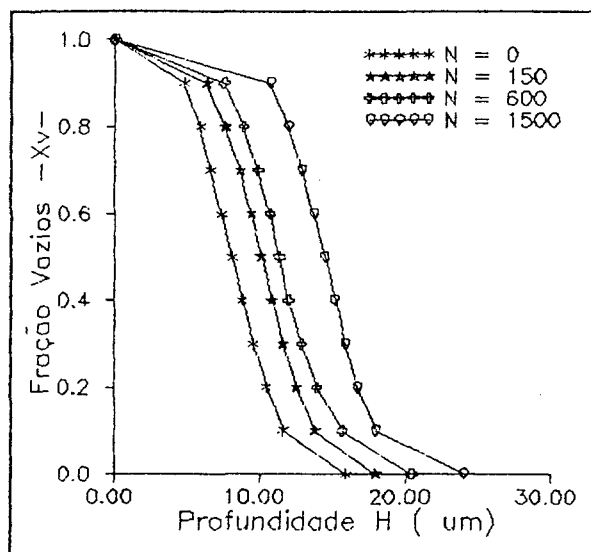


FIGURA A.5 - Curva de Abbot da Frita Mate Zn + 10% Silicato Zr, para $N = 0, 150, 600$ e 1500 .

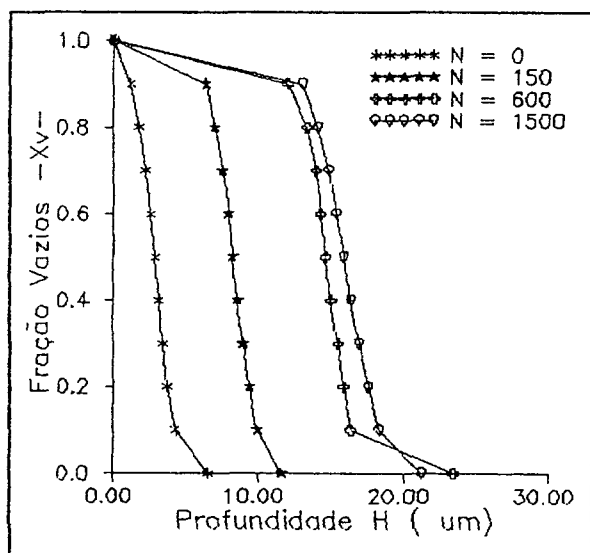


FIGURA A.6 - Curva de Abbot da Frita Transparente, para $N = 0, 150, 600$ e 1500 .

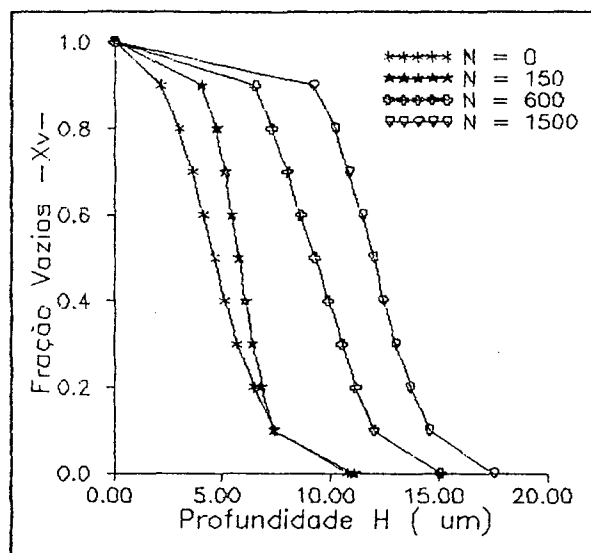


FIGURA A.7 - Curvas de Abbot da Frita Transparente + 10% Alumina, para $N = 0, 150, 600$ e 1500 .

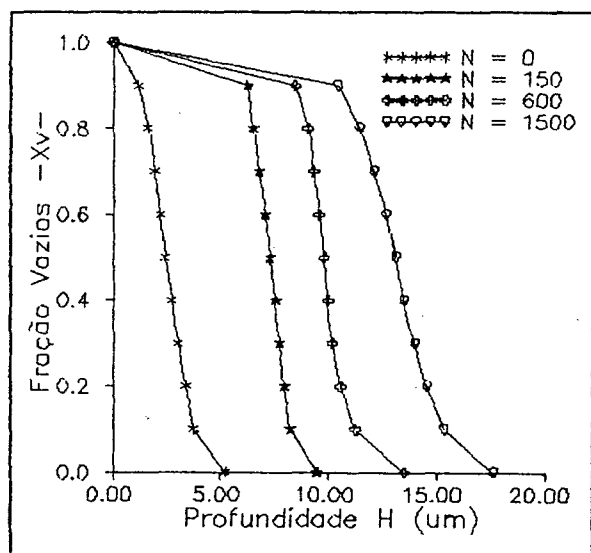


FIGURA A.8 - Curvas de Abbot da Frita Transparente + 10% Silicato Zr, para $N = 0, 150, 600$ e 1500 .

Os cálculos das áreas sob as curvas geraram os valores de $(\Delta A)_H$ em função da altura abrasionada. As figuras a seguir mostram os gráficos para as composições estudadas.

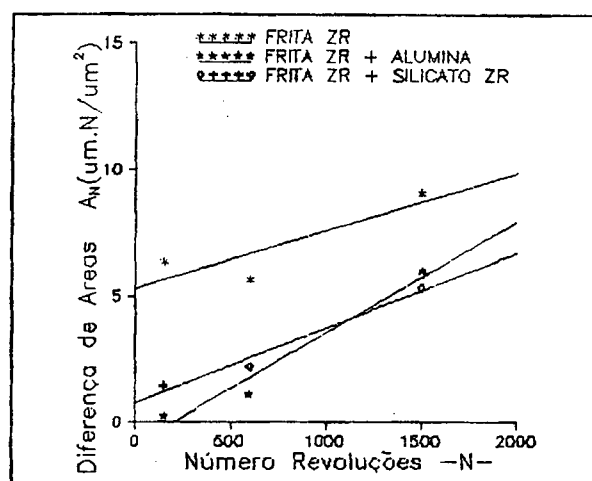


FIGURA A.9 - Gráfico área desgastada $(\Delta A)_H$ vs. altura abrasionada H para as composições com a Frita Zr.

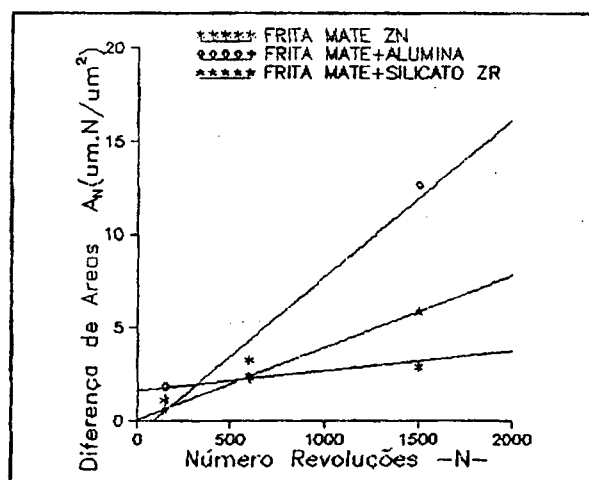


FIGURA A.10 - Gráfico de área desgastada $(\Delta A)_H$ vs. altura H para as composições com a Frita Mate Zn.

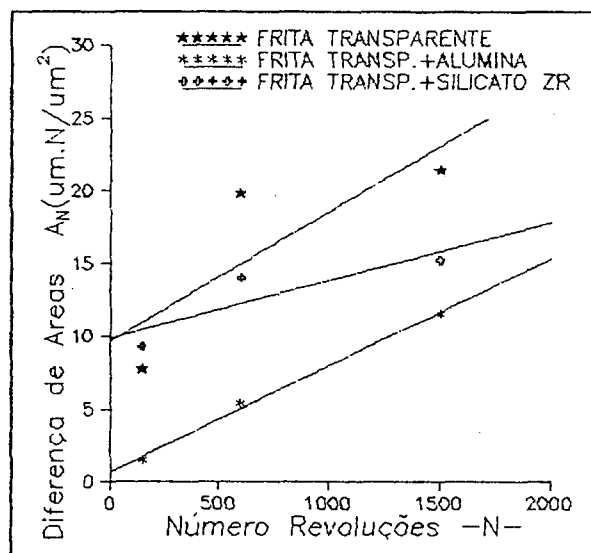


FIGURA A.11 - Gráfico da área abrasionada $(\Delta A)_I$ vs. altura H para as composições com a Frita Transparente Alcalina.

APENDICE B.

Os resultados dos ensaios de dilatometria das composições estudadas estão apresentadas nos gráficos a seguir.

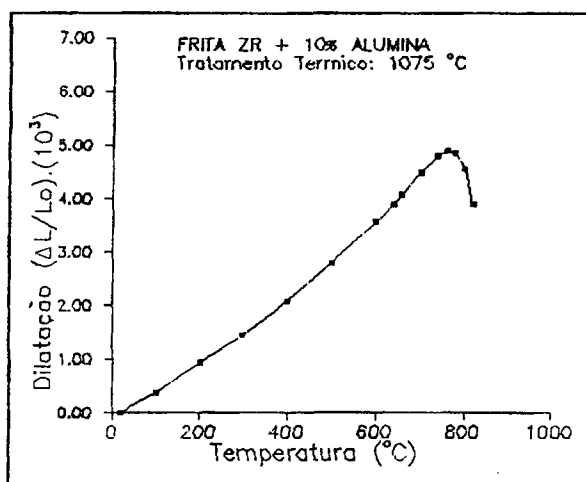


FIGURA B.1 - Curva dilatométrica da Frita Zr + 10% Alumina.

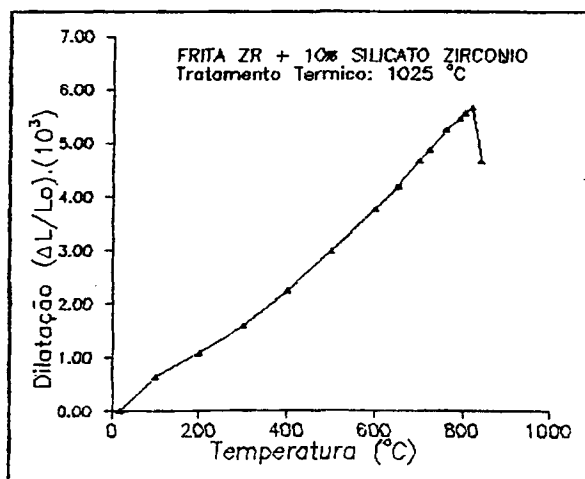


FIGURA B.2 - Curva dilatométrica da Frita Zr + 10% Silicato Zr.

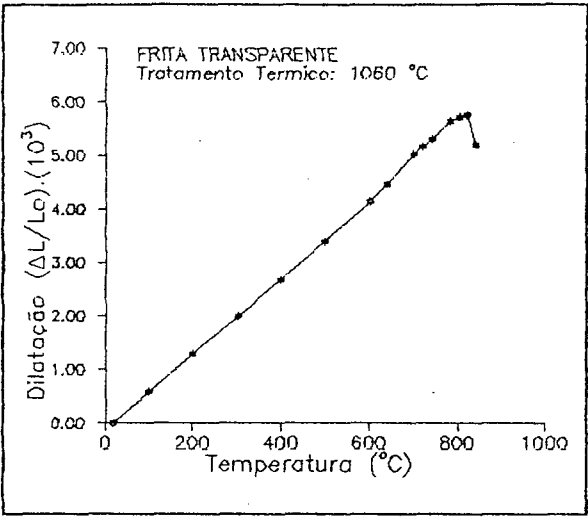


FIGURA B.3 - Curva dilatométrica da Frita Transparente.

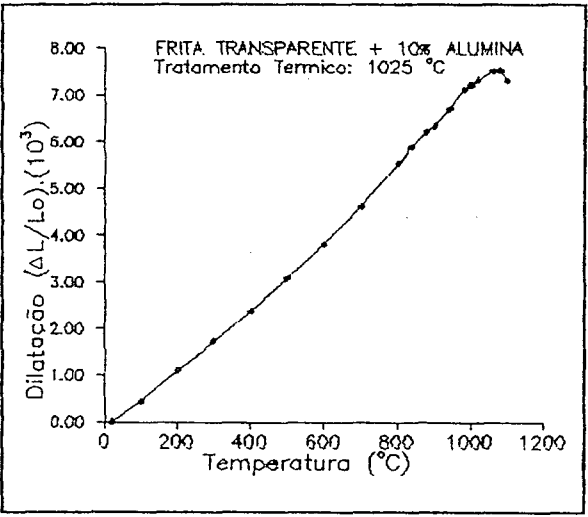


FIGURA B.4 - Curva dilatométrica da Frita Transparente + 10% Alumina.

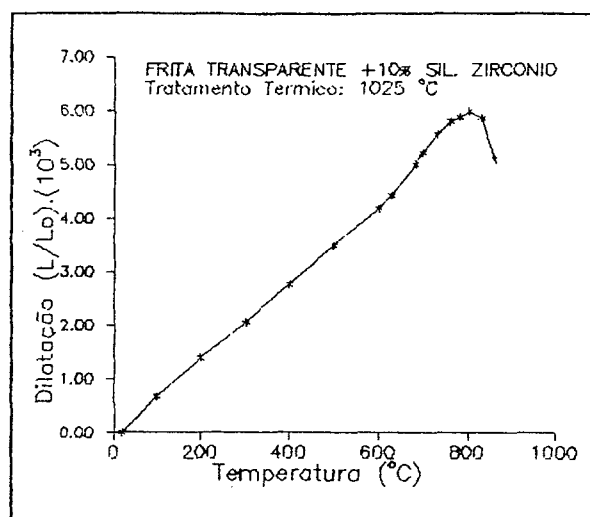


FIGURA B.5 - Curva dilatométrica da Frita Transparente + 10% Silicato Zr.

Os resultados do ângulo de contato em função da temperatura para o botão de fusibilidade estão apresentados nos gráficos a seguir.

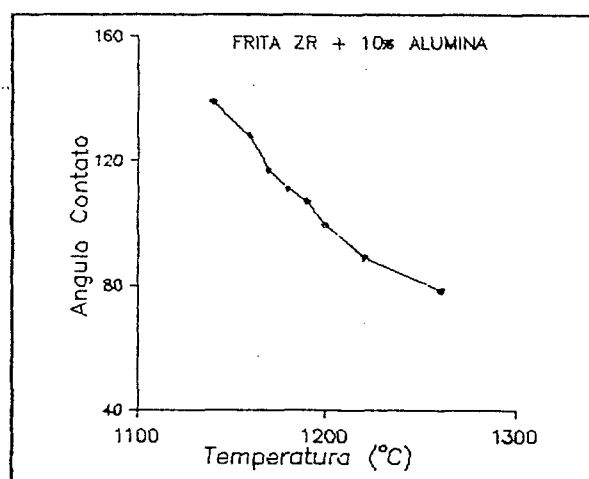


FIGURA B.6 - Curva do ângulo de contato para Frita Zr + 10% Alumina.

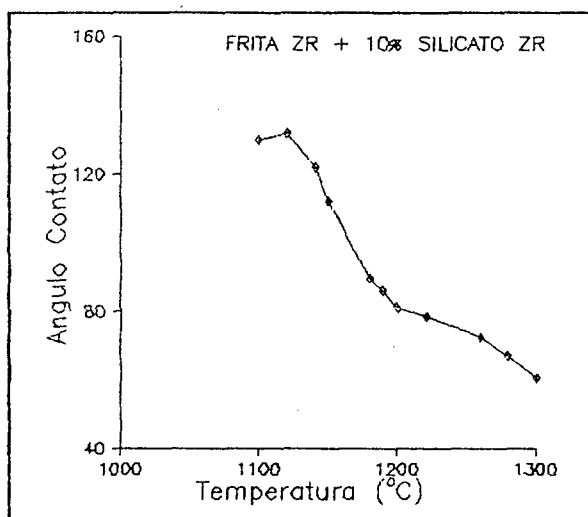


FIGURA B.7 - Curva do ângulo de contato para Frita Zr + 10% Silicato Zr.

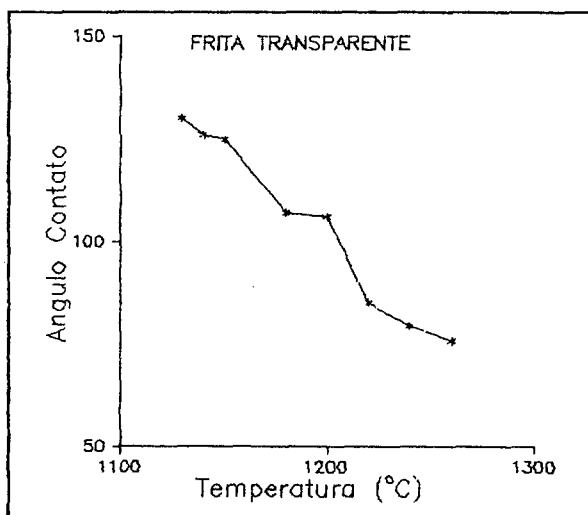


FIGURA B.8 - Curva do ângulo de contato da Frita Transparente.

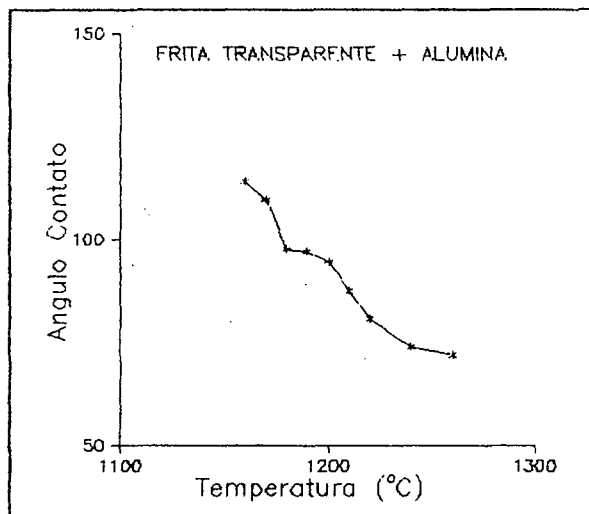


FIGURA B.9 - Curva do ângulo de contato da Frita Transparente + 10% Alumina.

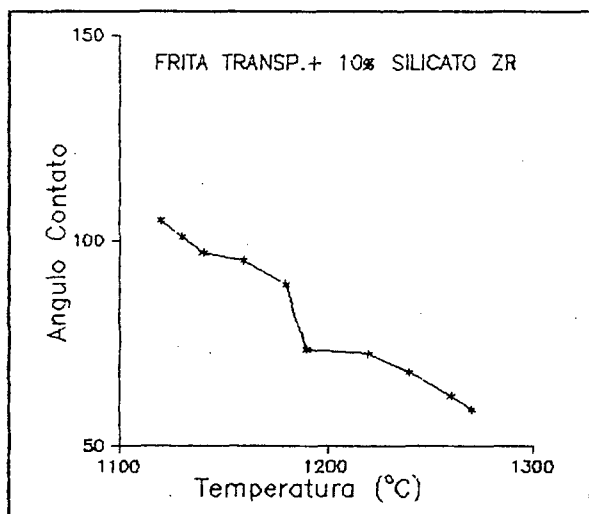


FIGURA B.10 - Curva do ângulo de contato da Frita Transparente + 10% Silicato Zr.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] ROSSINI, M. A. *Resistência a abrasão de vidrados utilizados para revestimentos de pisos cerâmicos*. Dissertação de mestrado. UFSC. Florianópolis - SC, 1992.
- [2] NAVARRO, J. M. F. *El vidrio*. Madrid, 1984.
- [3] STEFANOV, S.; BATTSCHWAROW, S. *Ceramic glazes*. Berlin, Bauverlag G.m.b.H., 1988.
- [4] TAYLOR, J. R.; BULL, A. C. *Ceramic glaze technology*. London, Oxford Press, 1986.
- [5] UHLMANN, D. R.; KREIDL, N. J. *Glass: Science and Technology*. v.1. New York, Academic Press, 1983.
- [6] ENRIQUE, J.; NEGRE, F.; BLASCO, A.; BELTRÁN, V. *Controles de fabricacion de pavimentos y revestimentos cerâmicos*. Castellon, A.I.C.E., 1989.
- [7] MATTHES, W. M. *Vidriados cerâmicos*. Barcelona, Omega, 1990.
- [8] CORNI, C. *Monocottura rapida per rivestimento*. Tesi di licenza dal corso di perfezionamento in "Tecnologia Ceramiche Speciale" dell'Instituto Statale d'Arte per la Ceramica di Faenza, 1987/88.
- [9] EMILIANI, T.; EMILIANI, E. *Tecnologia dei processi ceramici*. Faenza, Ceramurgica s.r.l., 1982.
- [10] ZARZYCKI, J. *Les verres et l'etat vitreux*. Paris, Masson, 1982.

- [11] MAGRINI, F.; FERRARI, R.; BRUNETTI, P. *Ruolo della viscosità e della tensione superficiale nel processo di cottura delle vetrine smalti ceramici*. Ceramica Informazione. 171:391-98, lug. 1979.
- [12] VICENZINI, P. *In merito all'abrasione dei materiale ceramici smaltati da pavimentazione*. Publicado na 5ª Conferenza Nazionale della Ceramica. Italia, E.N.A.P.I.
- [13] PASCUAL, J. A.; BORT, J.; BOIX, A. *Influencia de la composicion en la resistencia a la abrasion de fritas ceramicas*. Anais do II Qualicer. Espanha, 1992. p. 163-74.
- [14] DAVIDGE, R. W. *Mechanical Behavior of Ceramics*. Cambridge, Cambridge University Press, 1979.
- [15] LEAL, L. C. M. *Apostila de Tribologia*. Departamento de Engenharia Mecânica. UFSC. Florianópolis-SC, 1988.
- [16] COLLINS, J. A. *Failure of Materials in Mechanical Design*. USA, John Wiley & Sons, 1981.
- [17] EVANS, A. E.; MARSHAL, D. B. *Wear Mechanisms in Ceramics*.
- [18] NAVARRO, J. E. E.; NEGRE, F.; FERRANDIS, M. J. J. *Resistencia al ataque químico de superficies esmaltadas*. Tecnica Ceramica. 159:574-80, 1988.
- [19] Baldosas cerámicas. *Determinación de la resistencia a la abrasión*. Baldosas esmaltadas. UNE 67-154-85 (EN 154). Madrid 1988.
- [20] ESCARDINO, A.; IBÁÑEZ, M. J.; BLASCO, A.; AMORÓS, J.L. *Emprego del rugosímetro para el estudio cuantitativo de la degradacion, por abrasion, de vidriados ceramicos*. Anais do II Qualicer. Espanha, 1992. p. 229-53.

- [21] Baldosas cerámicas. *Determinación de la resistencia a lo ataque químico*. Baldosas esmaltadas. UNE 67-122-85 (EN 122). Madrid 1988.
- [22] AMOROS, J. L.; BLASCO, A.; CARCELLER, J. V.; SANZ, V. *Acuerdo esmalte-soporte (II). Expansión térmica de soports y esmaltes cerámicos*. *Tecnica Ceramica*. 179:644-57. 1990.
- [23] PÉREZ, E. A. *Informacion general de esmaltes*. *Cerámica Informacion*. 178:8-14, set. 1992.
- [24] APARICI, J.; MORENO, A. *Estudio de la porosidad en esmaltes de monococccion para pavimento*. Castellon, A.I.C.E./ESMAL GLASS.
- [25] AMOROS, J. L.; NEGRE, F.; MORENO, A.; ENRIQUE, J. *Desarrollo de burbujas en esmaltes (I). Causas y determinacion de su contenido en esmaltes cerámicos*. *Tecnica Cerámica*. 179:658-67. 1990.
- [26] AMOROS, J. L.; NEGRE, F.; MORENO, A.; ENRIQUE, J. *Desarrollo de burbujas en esmaltes (II). Influencia de la temperatura de cocción, composición y espesor de capa del esmalte y de la granulometría de los aditivos*. *Tecnica Cerámica*. 180:46-56.1990.